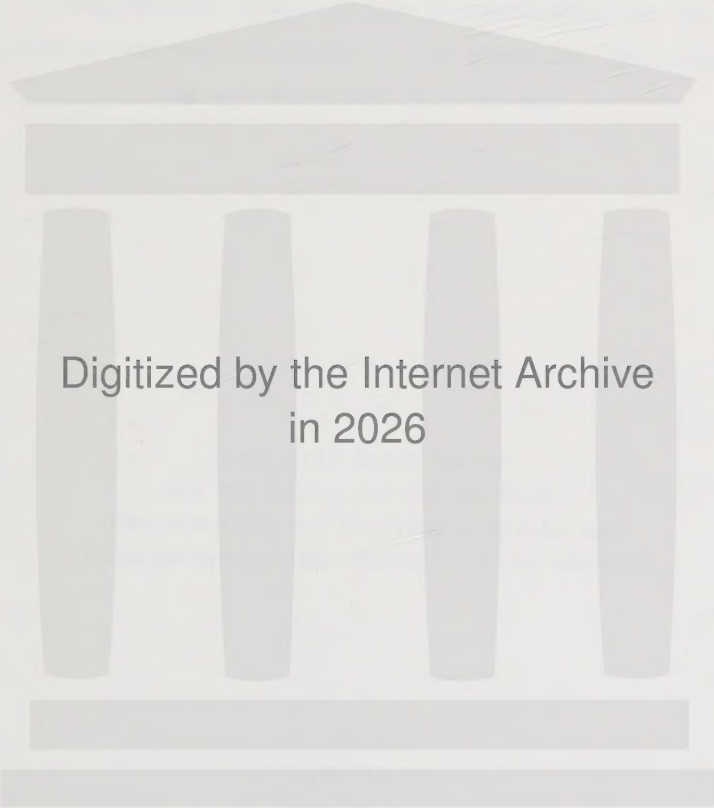


**UNTERSUCHUNG  
STRUKTURELLER ERSCHEINUNGEN UND DER  
CHEMISORPTION VON KOHLENMONOXID  
AUF EINER  $\text{Co}(11\bar{2}0)$ -OBERFLÄCHE  
MIT HILFE VON LEED UND AES**

**Max Welz**  
—

**1981**  
—





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41548325\\_0039](https://archive.org/details/IA41548325_0039)



UNTERSUCHUNG STRUKTURELLER ERSCHEINUNGEN UND DER  
CHEMISORPTION VON KOHLENMONOXID AUF EINER  $\text{Co}(11\bar{2}0)$ -OBERFLÄ-  
CHE MIT HILFE VON LEED UND AES

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung der Doktorwürde  
der Fakultät für Geowissenschaften der  
Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von  
Max Welz  
aus Rosenheim

München 1980

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Jagodzinski
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 1981



## INHALTSVERZEICHNIS

|                                                                  | Seite |
|------------------------------------------------------------------|-------|
| Zusammenfassung                                                  | IV    |
| Einleitung                                                       | 1     |
| I. Bau einer LEED-Apparatur                                      | 5     |
| 1. Gesamtaufbau                                                  | 5     |
| 2. Konzeption des Beugungssystems                                | 6     |
| 2.1 Auslegung für den LEED-Betrieb                               | 6     |
| 2.2 Auslegung für den Auger-Betrieb                              | 8     |
| 3. Konzeption der Einzelkomponenten<br>und technische Ausführung | 10    |
| 3.1 UHV-Pumpstufe                                                | 10    |
| 3.2 Der Rezipient                                                | 10    |
| 3.3 Das Faraday-System                                           | 12    |
| 3.4 Elektronenkanone                                             | 17    |
| 3.5 Die Vier-Gitter LEED-Optik                                   | 20    |
| 3.6 Der Kristallmanipulator                                      | 22    |
| 4. Zusatzausrüstung                                              | 24    |
| 4.1 Ionenkanone                                                  | 24    |
| 4.2 Gasstation                                                   | 24    |
| 4.3 Sonstige Einrichtungen                                       | 25    |
| II. Analyse von Oberflächen mit LEED und AES                     | 27    |
| 1. Strukturanalyse mit LEED                                      | 27    |
| 1.1 Geordnete Oberflächen                                        | 27    |
| 1.2 Gestörte Oberflächen                                         | 32    |
| 2. Chemische Analyse an Oberflächen                              | 33    |

|                                                                          | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------|-------|
| III. Untersuchungen an der Cobalt $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche             | 38    |
| 1. Experimentelle Verfahren                                              | 38    |
| 1.1 Messtechniken                                                        | 38    |
| 1.1.1 LEED-Intensitätsmessungen                                          | 38    |
| 1.1.2 Auger-Spektroskopie                                                | 39    |
| 1.2 Kristallpräparation                                                  | 41    |
| 1.2.1 Präparation an der Luft                                            | 41    |
| 1.2.2 Präparation im UHV                                                 | 42    |
| 2. Strukturbestimmung der $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche                     | 46    |
| 2.1 Geometrie der $(11\bar{2}0)$ -Netzebene                              | 46    |
| 2.2 Ergebnisse der I/E-Messungen und dynamischen Rechnungen              | 50    |
| 2.3 Auswertung der Ergebnisse                                            | 56    |
| 2.4 Diskussion der Ergebnisse                                            | 62    |
| 2.4.1 Bemerkungen zur Genauigkeit des Ergebnisses                        | 62    |
| 2.4.2 Einfluß der dynamischen Parameter                                  | 63    |
| 2.5 Physikalische Plausibilität der gefunden Kontraktion                 | 65    |
| 3. Adsorption von Kohlenmonoxid auf $\text{Co}(11\bar{2}0)$              | 66    |
| 3.1 Modellvorstellungen über die Adsorption von CO auf Metalloberflächen | 66    |
| 3.2 Ergebnisse der Adsorptionsexperimente auf $\text{Co}(11\bar{2}0)$    | 71    |
| 3.2.1 Strukturelle Erscheinungen                                         | 71    |
| 3.2.2 AES-Ergebnisse                                                     | 78    |
| 3.2.3 Ergebnisse von Heizexperimenten                                    | 81    |
| 3.3 Ergebnisse von Hilfsexperimenten                                     | 83    |
| 3.3.1 CO auf $(5 \times 2)$ - Kohlenstoff                                | 83    |

|                                                                | Seite   |
|----------------------------------------------------------------|---------|
| 3.3.2 Sauerstoff auf $\text{Co}(11\bar{2}0)$                   | 84      |
| 3.3.3 Adsorption von $\text{CO}_2$ auf $\text{Co}(11\bar{2}0)$ | 86      |
| 3.4 Auswertung der $\text{CO}/\text{Co}$ -Reflexbilder         | 87      |
| 3.5 Interpretation der Ergebnisse                              | 91      |
| 3.5.1 Diskussion der Adsorptionschemie                         | 91      |
| 3.5.2 Mögliche Strukturmodelle                                 | 97      |
| 3.5.3 Anmerkungen zu den Bedeckungskurven                      | 104     |
| 3.6 Vergleich mit bestehenden Ergebnissen                      | 107     |
| <br>4. Die $(5 \times 2)$ -Kohlenstoffüberstruktur             | <br>110 |
| 4.1 Ergebnisse und Diskussion                                  | 110     |
| 4.2 Überlegungen zu möglichen Strukturmodellen                 | 116     |
| <br>5. Die Phasenumwandlung in Cobalt                          | <br>121 |
| 5.1 Martensitische Umwandlung                                  | 121     |
| 5.2 Ergebnisse                                                 | 123     |
| 5.3 Diskussion                                                 | 131     |
| <br>Anhang A Das UHV-Pumpsystem                                | <br>135 |
| Anhang B LEED-Diffraktometer                                   | 137     |
| <br>Literaturverzeichnis                                       | <br>139 |

## ZUSAMMENFASSUNG

Durch den Aufbau einer Apparatur zur Beugung niederenergetischer Elektronen, wurden die Voraussetzungen für Untersuchungen an einer  $\text{Co}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche geschaffen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dabei die wesentlichen Teile der LEED-Apparatur konzipiert und konstruiert. Die geometrische Anordnung und die konstruktive Auslegung der Komponenten des Beugungssystems gestatten dabei eine große Variation aller Beugungsparameter. Der Faradaymanipulator und die Elektronenkanone wurden zusätzlich auf einen vollautomatischen (rechnergesteuerten), diffraktometer-ähnlichen Betrieb ausgelegt.

Durch die teilweise vorgegebenen, geringen Abmessungen des Rezipienten wurde eine platzsparende Bauweise aller Komponenten notwendig. Die für den Faraday-Becher und die Elektronenkanone konzipierten Abmessungen dürften dabei, ohne ernsthafte Auswirkungen auf die elektronenoptischen Eigenschaften, nicht mehr zu unterschreiten sein.

Der Einbau einer Titansublimationspumpe ermöglicht Basisdrücke bis ca.  $2 \cdot 10^{-11}$  Torr und ein rasches Abpumpen auf UHV-Bedingungen nach einem Ionenbeschuss. Mit der gleichzeitigen Verwendung einer Ionenkanone in geschlossener Bauweise, werden daher in sehr kurzer Zeit nach einem Ionenbeschuss wieder UHV-Bedingungen erreicht.

Mit diesen Voraussetzungen können auch chemisch aktive Substanzen - mit geringer Standzeit der sauberen Oberfläche - in dieser Apparatur untersucht werden.

Die Diskussion der Möglichkeiten der Strukturanalyse mit LEED zeigt, daß große numerische Probleme bei der Ausdehnung der dynamischen Rechenmethoden auf Strukturen mit einer großen Anzahl von Atomen in der Einheitszelle existieren. Bei einfachen Strukturen sind, bedingt durch die physikalischen Näherungen in der Theorie und meßtechnische Probleme auf experimenteller Seite, derzeit Genauigkeiten bis maximal  $0.02\text{\AA}$  in der Bestimmung von Strukturparametern erreichbar.

Aussichtsreiche Lösungsansätze zur Behandlung fehlgeordneter Strukturen wurden in jüngster Zeit vorgestellt. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit eine umfangreiche Klasse von Strukturen, nämlich Domänenanordnungen an Oberflächen, quantitativ als bisher zu untersuchen.

Erstmalige LEED-Untersuchungen an einer  $\text{Co}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche zeigen eine nichtrekonstruierte Oberfläche, deren Strukturparameter parallel zur Oberfläche sich nicht von den Volumenwerten unterscheiden. Für den obersten Schichtabstand wird durch eine Strukturanalyse mittels dynamischer Rechnungen, eine Kontraktion von 4.5% ermittelt. Dies entspricht einer Verringerung um  $0.055\text{\AA}$  von  $1.250\text{\AA}$  auf  $1.195\text{\AA}$ . Dieser Wert wurde über eine r-Faktor-Analyse bestimmt.

Das Verhalten dieser Oberfläche gegenüber der Adsorption von CO wurde - ebenfalls zum ersten Mal - mit LEED und AES untersucht. Es zeigt sich, daß der Elektronenstrahl einen markanten Einfluß auf das chemische und strukturelle Verhalten des Adsorbats ausübt.

Die Adsorption von CO bei Raumtemperatur erfolgt sehr wahrscheinlich in einen molekularen Zustand. Unter dem Einfluß des Elektronenstrahls wird eine Konversion in einen dissoziativen  $\beta$ -Zustand vermutet, der sich in Domänen anordnet. Dafür wird ein qualitatives Strukturmodell vorgeschlagen. Ein offener Parameter bleibt dabei der Dissoziationsgrad des CO-Moleküls, der mit LEED und AES nicht zugänglich ist.

Das Verhalten der  $\text{Co}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche gegenüber CO-Adsorption weist starke Ähnlichkeiten mit dem von  $\text{Ru}(100)$  auf, wo ein besonders aktiver  $\beta$ -Zustand angenommen wird, der sich unter dem Einfluß des Elektronenstrahls ausbildet.

Aus der  $\beta$ -CO Schicht auf  $\text{Co}(11\bar{2}0)$  läßt sich durch Heizen eine wohlgeordnete  $(5 \times 2)$ -Kohlenstoffüberstruktur aufbauen. Diese existiert in einem weiten Bedeckungsbereich von Kohlenstoff, was auf ein Inselwachstum hindeutet. Eine Entscheidung, ob eine Rekonstruktion des Substrats an der Bildung dieser Struktur beteiligt ist, kann nicht getroffen werden. Die Ergebnisse sprechen aber für diese Annahme. Hierfür wird ein mögliches Strukturmodell angegeben.

Die Untersuchung der martensitischen Phasenumwandlung in Cobalt bzw. ihres Einflusses auf die  $\text{Co}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche zeigt, daß der martensitische Charakter der Umwandlung durch die Oberfläche nicht geändert wird. Hierin stimmen die LEED-Ergebnisse mit den Volumenuntersuchungen überein. Allerdings weist die Umwandlung ein deutlich anderes Erscheinungsbild an der Oberfläche auf. Dies äußert sich in einer fast unveränderten Schärfe der LEED-Reflexe, auch

nach mehrmaligen Transformationszyklen (bis zu 15), und in einem sehr knappen Temperaturintervall ( $\Delta T \approx 1\text{K}$ ), innerhalb dessen sich die Umwandlung vollzieht.

Für diese Phänomene könnte eine Rekristallisation der Oberfläche, auf Grund einer kurzzeitigen Temperaturerhöhung durch die freiwerdende Stoßwellenenergie verantwortlich sein.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen eine besondere Rolle der Oberfläche, als Ausgangspunkt der Umwandlung, nicht plausibel erscheinen. Das oftmals vermutete "Soft-Mode"-Verhalten der Oberfläche als Treiber der Umwandlung, dürfte damit ausscheiden.



## EINLEITUNG

Die zunehmende technologische Bedeutung der Oberfläche führte in den letzten Jahren zu einem enormen Anstieg der Aktivitäten in der Oberflächenanalyse. Untersuchungen an Oberflächen einkristalliner Materialien bilden die Basis für das Verständnis der physikalischen Vorgänge, die vor allem für die katalytische Chemie und die moderne Halbleitertechnologie von Bedeutung sind.

Aber auch vom rein wissenschaftlichen Standpunkt nimmt die Oberfläche einen bedeutenden Platz ein, da sie mit ihrem modellhaftem Grenzflächencharakter maßgeblich zur Klärung vieler Grenzflächenphänomene beitragen kann.

So finden beispielsweise Phasenübergänge an Oberflächen, seien es nun Übergänge an einer reinen Oberfläche oder in einem Adsorbat/Substrat-System oder Ordnungs-Unordnungsübergänge, ein besonders lebhaftes Interesse.

Die Analyse von Oberflächenstrukturen ist dabei zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel geworden, da durch die Bestimmung von Atomlagen wertvolle Information über den Ablauf chemischer und thermodynamischer Vorgänge gewonnen wird.

Zu der heute etablierten Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und der lange bekannten Methode der Feldionenmikroskopie (mit ihren unvermeidlichen Nachteilen), haben sich neue, strukturempfindliche Methoden entwickelt. Dazu gehört die Streuung langsamer Ionen, die, beim derzeitigen Stand der Theorie mit einer Auflösung von ca.  $0.5 \text{ \AA}$  nur eine grobe Charakterisierung der Oberflächengeometrie erlaubt. Größere Genauigkeiten von möglicherweise bis zu  $0.02 \text{ \AA}$ , erreicht man durch das "channeling" und "blocking" schneller Ionen.

Jedoch muß die LEED-Methode, trotz ihrer noch erheblichen Einschränkungen, zu den derzeit erfolgreichsten Methoden der Oberflächenstrukturanalyse gezählt werden. An die 100 Strukturen, sowohl reine, rekonstruierte und nichtrekonstruierte Oberflächen, wie auch Adsorbatstrukturen, wurden bisher damit untersucht.

Die Entwicklung brauchbarer Vielfachstreutheorien auf theoretischer Seite und die Fortschritte in der UHV-Technologie auf apparativer Seite, verhalfen dabei dem LEED-Verfahren zu seinem Durchbruch in der Strukturanalyse an Oberflächen.

Mit der apparativen Ausrüstung der LEED-Technik eröffnet sich gleichzeitig die Möglichkeit der Augerspektroskopie. Dieses Verfahren ist in Verbindung mit LEED zu einem Standardverfahren geworden, das die zerstörungsfreie Kontrolle der Sauberkeit einer Oberfläche gestattet. Jedoch wird AES auch zur Kontrolle der Bedeckungsverhältnisse bei Adsorptionsuntersuchungen eingesetzt. In Einzelfällen ist sogar die Charakterisierung von Adsorbatbindungszuständen möglich.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, innerhalb der gegebenen Möglichkeiten von LEED und AES, Einsicht in die strukturellen Eigenschaften einer Cobalt ( $11\bar{2}0$ )-Oberfläche und die Chemie der Kohlenmonoxidadsorption auf derselben zu gewinnen.

Die Arbeit gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil wird der Aufbau einer LEED-Apparatur beschrieben.

Hier sollte eine bereits bestehende, ältere Apparatur modernisiert werden. Zielsetzung war dabei eine möglichst große Variabilität in allen Parametern der Beugungsgeometrie und eine weitere Verbesserung der in bisherigen Apparaturen erreichten Präzision. Ein hauptsächliches Problem bestand dabei in der Miniaturisierung vieler Bauteile, da die Grundform der bestehenden, relativ kleinen Beugungskammer beibehalten wurde.

Im zweiten Teil werden, soweit es zum Verständnis der vorliegenden Untersuchungen nötig erschien, kurz die derzeitigen Möglichkeiten und Ergebnisse der Oberflächenanalyse diskutiert.

Im dritten Teil werden die eigentlichen Untersuchungen an der Cobalt ( $11\bar{2}0$ )-Oberfläche vorgestellt und diskutiert. Zielsetzung war dabei, einmal mittels der Präparation und Strukturanalyse der sauberen Oberfläche, die theoretischen und experimentellen Grundlagen für weitere Untersuchungen zu liefern.

Zum anderen war beabsichtigt, diese Fläche bezüglich ihres Verhaltens gegenüber der Adsorption von Kohlenmonoxid, in den Rahmen der bestehenden Modellvorstellungen einzuordnen. Cobalt ist als aktiver Katalysator in der Fischer-Tropsch-Synthese bekannt. Als einer der Vorläuferreaktionen wird die Zersetzung des Kohlenmonoxidmoleküls vermutet. Diese Annahme und die technische Bedeutung dieser Synthese bilden die Motivation für die vorliegenden Untersuchungen in dieser Richtung.

Ein weiterer Punkt, der die Wahl von Cobalt für LEED-Experimente stimulierte, ist die Phasenumwandlung des Materials vom Hexagonalen (hcp) ins Kubische (fcc). Die Initialisierungsmechanismen dieser Umwandlung sind noch weitgehend unklar. Möglicherweise kommt der Oberfläche hier eine besondere Bedeutung zu. Es gibt Vermutungen, in denen die Oberfläche als Ausgangspunkt dieser Umwandlung gesehen wird.

Dies könnte über einen oberflächenspezifischen Keimbildungsmechanismus oder sogar durch Oberflächenphononen, die am Umwandlungspunkt weich werden ("surface soft-modes"), realisiert werden. Es galt also hier, Einblick in die Rolle der Oberfläche in dieser Umwandlung zu gewinnen.

Der Umwandlungsmechanismus, der in einer Umschichtung der Stapelfolgen resultiert, sollte an der hier gewählten Fläche besonders deutlich werden. Diese Tatsache war schließlich für die Wahl der  $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche ausschlaggebend.

## I. Bau einer LEED-Apparatur

### 1. Gesamtaufbau

Die gesamte LEED-Apparatur läßt sich willkürlich einteilen in

i) den UHV-Pumpstand, der die für LEED-Experimente benötigten niedrigen Drücke erzeugt.

ii) die Beugungskammer, die das Beugungssystem und sämtliche sonstigen für die Durchführung der Experimente erforderlichen UHV-Einrichtungen aufnimmt,

iii) die peripheren Einrichtungen, zu denen alle elektrischen und elektronischen Versorgungs- und Meßeinrichtungen gehören, darunter auch die automatische Steuerung und Datenerfassung des LEED-Diffraktometers (s. Anh. B).

Der UHV-Pumpstand wurde, bis auf einige kleine Änderungen, von der von D. Wolf [1] gebauten alten Version der Apparatur übernommen. Eine kurze Beschreibung findet sich in Anhang A.

Die Konzeption und Konstruktion des Beugungssystems ist der wesentliche Bestandteil, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten apparativen Arbeiten. Diesen beiden Punkten sind die folgenden Kapitel des ersten Teils gewidmet.

## 2. Konzeption des Beugungssystems

### 2.1 Auslegung für den LEED-Betrieb

Das Beugungssystem setzt sich zusammen aus der Elektronenkanone, dem Kristallmanipulator, dem Faraday-Becher und der Vier-Gitter LEED-Optik. Über die Funktion der einzelnen Komponenten existieren ausführliche Beschreibungen [1,2,3].

Eine schematische Darstellung der Beugungsanordnung zeigt Abb.2.

Die Gesamtkonzeption erfolgte unter dem Gesichtspunkt, ein Optimum an Flexibilität in den Möglichkeiten der Oberflächenstrukturanalyse zu erreichen. Konkret bedeutet dies die Anwendung von experimentellen Mittelungsverfahren (CMTA-Verfahren, siehe Kap.II.1.1), integrale Intensitätsmessungen einzelner Strahlen als Funktion der Energie und möglichst vieler Strahlen gleichzeitig bei einigen wenigen Energien, sowie Messungen von Reflexprofilen in Abhängigkeit von Einfallswinkel und Energie.

Die generellen Bedingungen lauten daher: möglichst breite Variation des Einfallswinkels und konsequenterweise auch die Austastung eines möglichst großen Winkelbereichs durch die Nachweissysteme Faraday-Becher und Vier-Gitter LEED-Optik. Ebenso sollte der Kristallmanipulator möglichst viele Bewegungsmöglichkeiten gestatten.

Die Erfüllung dieser Bedingungen konzentriert sich auf die Wahl zwischen einer feststehenden, in die LEED-Optik integrierten Kanone (eine kommerziell übliche Anordnung) und einer um die vertikale Achse, vor der LEED-Optik schwenkbaren Kanone.

Prinzipiell kann eine Variation des Einfallswinkels auch mit einer feststehenden Kanone und durch Drehen des Kristalls mittels Kristallmanipulator erfolgen. Der erreichbare Einfallswinkelbereich wird dadurch gegenüber einer schwenkbaren Kanone deutlich eingeschränkt.

Zusätzlich ist eine etwas aufwendigere Konstruktion des Kristallmanipulators erforderlich, um nicht bei Variation des Einfallswinkels den senkrechten Einstrahlfall zu dejustieren. Dieser ist natürlich bei beweglicher Kanone und einmal justiertem Kristall immer gegeben.

Zudem muß der Winkelbereich des Faraday-Bechers erweitert werden um auch den Primärstrahl der Elektronenkanone ausmessen zu können. Da dies nicht ohne größeren technischen Aufwand abgeht und außerdem bewegliche Kanonen mit Erfolg bereits in früheren Experimenten[1,2]eingesetzt waren, fiel die Wahl auf eine schwenkbare Elektronenkanone.

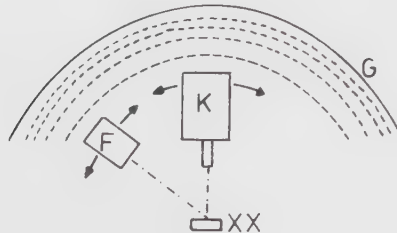


Abb.2 Beugungssystem (schematisch)

G: Vier-Gitter-LEED Optik

K: schwenkbare Elektronenkanone

F: Faradaybecher

XX: Kristall im Mittelpunkt der Beugungsanordnung

Es sollte jedoch erwähnt werden, daß durch die erforderlichen geringen Dimensionen (s.Kap. 3.4 ) nicht unerhebliche technische und physikalische Probleme auftreten. Diese äußern sich in einer begrenzten Spannungsfestigkeit im Auger-Betrieb, ungünstigen Fokussierungseigenschaften und geringen Primärströmen bei niedrigen Energien (30eV -100eV) im LEED-Betrieb. Außerdem treten Probleme bei der Wärmeableitung der Kathodenleistung auf, die zu einem starken Aufheizen vor allem des Kathoden-Wehnelt Teils führen. So ist durchaus zu überlegen, ob nicht für zukünftige Apparaturen eine Kombination aus feststehender und beweglicher Kanone anzustreben ist.

## 2.2 Auslegung für den Auger-Betrieb

Die für den LEED-Betrieb eingesetzte Beugungsanordnung wird, mit Ausnahme des Faraday-Bechers, auch für die Auger-Spektroskopie eingesetzt. Dies ist durch einfaches Umschalten bzw. Umstecken auf die jeweilige Elektronik möglich. Ein vernünftiger Einsatz der Auger-Spektroskopie erfordert eine hohe Nachweisempfindlichkeit des Systems über den gesamten, für das jeweilige Experiment bedeutsamen Energiebereich und eine möglichst gute Energieauflösung  $\Delta E/E$ .

Zur Erzielung großer Nachweisempfindlichkeiten sind hohe Primärströme anzustreben. Um einen maximalen Wirkungsquerschnitts für die Erzeugung von Auger-Elektronen zu erreichen,

sollte die Anregungsenergie ca. ein Dreifaches der betreffenden Auger-Linie betragen. Für die 775eV-Linie von Cobalt wäre demnach eine Spannung von ca. 2.3keV erforderlich.

Weiterhin ist eine Winkelabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts festzustellen. Die Konzeption einer schwenkbaren Elektronenkanone gestattet es hier, optimale Bedingungen zu schaffen.

Die erreichbare Energieauflösung wird im wesentlichen durch die Vier-Gitter Einheit bestimmt. Über die optimale Gestaltung dieser Einheit findet man ausführliche Abhandlungen in der Literatur[4]. Die hier gewählte Konstruktion ist in Kap.3.5 näher beschrieben.

### 3. Konzeption der Einzelkomponenten und technische Ausführung

#### 3.1 UHV - Pumpstufe

Um bei der Untersuchung von chemisch aktiven Oberflächen - zu denen die (11 $\bar{2}$ 0)-Fläche von Cobalt gerechnet werden muß - ausreichende Standzeiten der sauberen Oberfläche zu erzielen, sind sehr gute Vakua erforderlich.

Zu diesem Zweck wurde die bereits bestehende UHV-Pumpstufe durch eine Titan-Sublimationspumpe ergänzt, die durch ein Schmetterlingsventil vom Rezipienten getrennt werden kann. Die Pumpe kann mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Die effektive Pumpfläche beträgt ca. 1600cm<sup>2</sup>.

Mit Hilfe dieser Pumpe gelang es, das Endvakuum im Rezipienten von ca.  $2 \cdot 10^{-10}$  Torr auf ca.  $2 \cdot 10^{-11}$  Torr zu senken (bei laufender Kühlung mit flüssigem Stickstoff).

Die ungekühlte Getterfläche zeigt immer noch soviel Pumpwirkung, daß ein Enddruck von ca.  $3 \cdot 10^{-11}$  Torr über einige Wochen (falls nicht experimentiert wird) gehalten werden kann.

#### 3.2 Der Rezipient

Der rechteckige Rezipient mit den Außenmaßen 350x250x200mm ist vollständig aus Edelstahl, W.Nr. 4301, gefertigt. Über 10 Flanschöffnungen können alle Beugungs- und Meßeinrichtungen eingebracht werden. Alle Flansche sind kupfergedichtete Schneidflansche.

In seiner Grundform wurde der Rezipient bereits zu früheren Experimenten eingesetzt [1]. Für die vorliegende Arbeit wurden verschiedene Flanschöffnungen auf maximal möglichen Durchmesser vergrößert. Damit konnte auch das Vier-Gitter LEED-System auf einem separaten Flansch befestigt werden. Bis auf die Elektronenkanone sind nun alle UHV-Einbauten auf einzelne Flansche montiert und auf diese Weise durch einfaches Öffnen des jeweiligen Flansches für Reparaturen gut zugänglich.

### 3.3 Das Faraday-System

Hinsichtlich der in Kap.2.1 aufgestellten Forderungen, wurde der in Abb.3 skizzierte Aufbau gewählt.

Der Faraday-Becher F ist über ein gebogenes Rohr R, in dessen Innerem die elektrischen Zuführungen laufen, mit der Achse G eines gekröpften Auslegers A verbunden, der seinerseits um die Achse K des Faraday-Manipulators drehbar ist. Die Achse G ermöglicht die Bewegung des Bechers auf Großkreisen, während durch Drehung um K Kleinkreise beschrieben werden. Somit erlaubt der Manipulator die Bewegung der Blendenöffnung Eb auf einer Kugelschale, deren Mittelpunkt das Beugungszentrum bildet. Die Kröpfung des Auslegers A wurde notwendig, um den Winkelbereich der Kleinkreisbewegung nicht drastisch einzuschränken.

Der elektronenoptische Aufbau des Faraday-Bechers soll den exakten Nachweis der Intensität der gebeugten Strahlen gestatten. Für energieselektive Messungen, z.B. Auger-Spektroskopie, ist dieser Aufbau weniger geeignet.

Der gebeugte Strahl gelangt durch die Eintrittsblende Eb, deren Größe und Form sich nach dem jeweiligen Experiment richtet, auf das Doppelfilternetz N. Hier wird ein Großteil der inelastisch gestreuten Elektronen abgefangen. Der elastisch gebeugte Strahl gelangt auf den Auffänger Ab und wird über einen hochempfindlichen Elektrometerverstärker nachgewiesen.

Es gelang, ohne die elektronenoptische Konzeption gegenüber früheren Vorlagen wesentlich zu ändern, die äußeren Dimensionen des Bechers zu minimalisieren. (Länge = 20mm, Durchmesser = 12mm).

Zur vollautomatischen Datenerfassung sind die beiden Achsen G,K des Manipulators mit rechnergesteuerten Schrittmotoren gekoppelt.

Bei der konstruktiven Auslegung der Achsenantriebe wurde daher größter Wert auf reproduzierbare Winkeleinstellung gelegt. Dies bedingt, daß die Bewegungen sich möglichst spielfrei ausführen lassen.

Beide Antriebe werden mit kommerziellen, federbalggedichteten UHV-Lineardurchführungen, die eine Schiebebewegung von ca. 50mm Hub erlauben, bewerkstelligt.

Zur Drehung um K wird diese Schiebebewegung über eine angekoppelte Zahnstange, die auf ein Kegelzahnrad wirkt, in eine Drehbewegung umgesetzt.

Für die Drehung um die Achse G wurde durch die Kröpfung des Auslegers eine spezielle Konstruktion notwendig. Mehrere konstruktive Versuche führten schließlich zu der ebenfalls in Abb.3 skizzierten Konstruktion.

Ein Wolframdraht von 0.15mm Durchmesser wird über mehrere Umlenkrollen, die sämtliche auf Kugellagern aus Berylliumbronzelaufen, zu einer Schleife geschlossen. Die beiden Enden werden dabei in einer Spezialklemme festgehalten. Dabei muß ein Kompromiß zwischen ausreichender Festigkeit des Drahtsitzes und der Bruchneigung (Aufspleißen durch Druck) des Wolframdrahtes gefunden werden.

Eine Schubstange, auf der diese Klemme fest sitzt, wandelt nun die Linearbewegung über die Rolle R2 in eine Drehbewegung um. Der Wolframdraht wird in Form einer Doppelschleife in dieser Rolle festgeklemmt, die zu diesem Zweck aus zwei zusammenschraubbaren Hälften gefertigt wurde.

Um die thermische Ausdehnung des Drahtes und die langsame Dehnung durch längere mechanische Belastung aufzufangen, wurde die Umlenkrolle R1 in einer axial beweglichen Buchse gelagert. Durch zwei, in ihrer Federspannung auf die Drahtspannung abgestimmte Wolframzugfedern, die symmetrisch auf diese Buchse wirken, kann der Wolframdraht über lange Zeit und bis zu hohen Temperaturen (ca.  $400^{\circ}\text{C}$ ) unter gleichmäßiger Spannung gehalten werden.

Testversuche ergaben für beide Bewegungen (G;K) ein Spiel von  $0.05^{\circ}$  bei Bewegungsumkehr. Dies ist ein sehr guter Wert und wurde von früheren Manipulatoren nicht erreicht. Dabei muß betont werden, daß die Genauigkeit der Großkreisbewegung durch die Art der Ankopplung der Schubstange

an die Lineardurchführung bestimmt ist. Der Seilantrieb selbst erwies sich praktisch als spielfrei ( $\leq 0.01^{\circ}$ ).

Nach längerer Betriebsdauer, während dieser der Manipulator auch einigen (ca. 5-6) Ausheizzyklen unterworfen war, traten jedoch erhebliche Schwierigkeiten auf. Diese äußerten sich in einer deutlichen Vergrößerung des Spiels und ruckartigen Bewegungen des Faraday-Bechers. Die Ursache dieser Störungen liegt darin, daß bis auf den Seilantrieb, der im UHV befindliche Teil der Antriebsmechanik mit Gleitlagern ausgerüstet ist.

Die wegen der geforderten Präzision engen Toleranzen im Lagerspiel, führten zu hohen Lagerreibungen bis hin zum vollständigen Festfressen der Bewegung. Lediglich der Seil-antrieb arbeitete während der gesamten Betriebszeit störungsfrei und mit gleichbleibender Präzision, da hier alle beweglichen Teile mit antimagnetischen, ausheizbaren Kugellagern (Berylliumbronze) ausgerüstet wurden.

Aus Zeitmangel wurde auf eine Umrüstung der restlichen UHV-Mechanik auf diese Lager verzichtet. Es wurden lediglich die Toleranzen der betreffenden Gleitlager vergrößert, so daß eine hinreichende Präzision in beiden Bewegungsrichtungen gewährleistet war.

Verzichtet werden, mußte aus o. g. Gründen auf die Möglichkeit der rechnergesteuerten Bewegung und somit auf eine schnelle und bequeme Meßmethode.

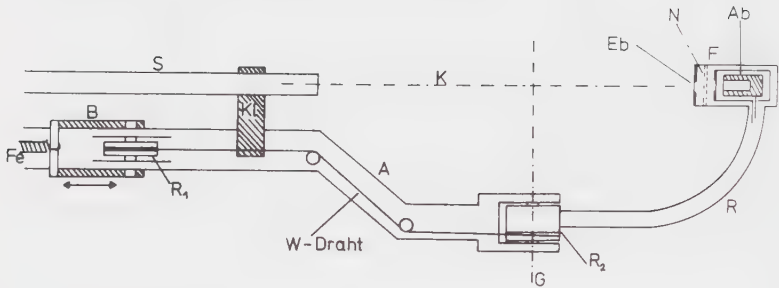


Abb.3 FARADAY-MANIPULATOR

F = Faraday-Becher

Eb = Eintrittsblende

N = Doppelfilternetz

Ab = Auffangbecher

R = gebogenes Rohr

G = Großkreisachse

K = Kleinkreisachse

A = gekröpfter Ausleger

$R_1, R_2$  = Umlenkrollen

Fe = Wolframzugfeder

B = bewegliche Buchse aus  
Berylliumbronze

S = Schubstange

Kl = Spezialklemme

### 3.4 Elektronenkanone

Die geforderte Beweglichkeit der Kanone vor der Vier-Gitter LEED-Optik hat eine besonders kurze Baulänge zur Folge. Zudem muß wegen der Abschattung auf dem Leuchtschirm auch der Durchmesser des Kanonenkörpers klein gehalten werden.

Dadurch ergeben sich prinzipielle Beschränkungen für die Eigenschaften des erzeugten Elektronenstrahls, der bei möglichst geringer Winkeldivergenz (gute Fokussierung) hohe Intensitäten aufweisen sollte.

Die Fokussierung sollte möglichst über den gesamten, für LEED relevanten Energiebereich (30eV - 300eV) gleichbleibend gut sein.

Die Monochromasie des Strahles ist dabei im wesentlichen durch die Energieverteilung der thermischen Elektronen bestimmt.

Bei der elektronenoptischen Konzeption, unter Berücksichtigung dieser Forderungen, wurde auf bereits existierende Vorlagen [1,2] für die Linsenordnung zurückgegriffen. Diese ist in Abb.4 skizziert.



- A = Anode
- L = Fokussierungslinse
- S = Saugelektrode
- W = Wehnelt
- K = Kathode

Abb.4 Linsenordnung Elektronenkanone

Das Funktionsprinzip besteht darin, daß mittels einer Saugelektrode S ein hoher Elektronenstrom aus der Kathode abgezogen wird, der mit der Steuerelektrode W auf die Öffnung der Saugelektrode fokussiert wird.

Mit Hilfe der Linse L und der Anode A, soll dieser Fokus, unabhängig von der Elektronenenergie, auf den Leuchtschirm abgebildet werden.

In Abb.5 ist die konstruktive Ausführung der Kanone skizziert.

Sie wird über einen gekrümmten Profilarms, in dessen Innerem die elektrischen Zuführungen laufen, mit der Achse eines Manipulators gekoppelt. Dieser gestattet die Drehung der Kanone in der Horizontalebene um den Beugungsmittelpunkt. Der mögliche Winkelbereich der Drehung ist lediglich durch andere Einbauten beschränkt und beträgt ca.  $250^{\circ}$ .

Dadurch kann der Primärstrahl direkt auf den Leuchtschirm oder Faradaybecher gerichtet werden.

Besondere konstruktive Maßnahmen wurden erforderlich, um eine exakte und bequeme Messung der Primärstrahlintensität zu ermöglichen. Dazu ist ein erdfreier Aufbau der Kanone erforderlich.

Deswegen ist zunächst der Kanonenarm über einen Isolator aus Pyrophyllit mit der Achse des Manipulators verbunden. Des weiteren müssen alle spannungsführenden Linsen und die Kathodemöglichst gut gegen den äußeren Kanonenmantel, der auf Anodenpotential liegt, isoliert sein.

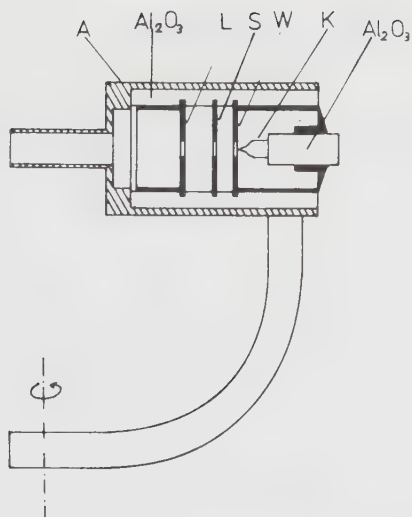


Abb.5 konstruktiver Aufbau der Elektronenkanone  
Linsen wie in Abb.4

Die gesamte Linsenanordnung ist daher durch drei speziell geschliffene Aluminiumoxid-Keramiken vom Kanonenmantel getrennt.

Der Kathodenträger wurde durch Aufschrupfen einer speziell geformten Edelstahlhülse auf eine Vierloch - Aluminiumoxid-Keramik hergestellt. Er wird durch drei Schrauben im Wehnelt-zylinder W festgeklemt und ist somit zweifach gegen Anode isoliert. Da an der Kathode die höchsten Spannungen auftreten, gelingt durch diese Konstruktion eine weitgehende Unterdrückung von Querströmen zur Anode.

### 3.5 Die Vier-Gitter LEED-Optik

Die Konzeption dieses Systems richtet sich in erster Linie nach den Erfordernissen im Auger-Betrieb (siehe Kap. 2.2). Für LEED-Zwecke sollte eine möglichst gleichmäßige optische Nachweisempfindlichkeit des Leuchtschirms über den gesamten Bereich gegeben sein.

Die räumliche Anordnung der Netze vor dem Leuchtschirm zielt auf optimale Energieauflösung. Dazu ist nach Taylor [4] neben der Verwendung eines Doppelnetzes (zwei Netze in geringem Abstand) der Radius des ersten, dem Kristall gegenüberliegenden Netzes wichtig, der etwa halb so groß wie der des ersten Filternetzes sein sollte. Diese Forderung ließ sich wegen den geringen Abmessungen des Rezipienten nicht verwirklichen.

Der Leuchtschirm wurde auf maximalen Radius ausgelegt. Beschränkungen ergeben sich wiederum durch die Abmessungen des Rezipienten. Im Einzelnen betragen die Radien des Leuchtschirms und der vier nachfolgenden Netze 104mm, 100mm, 97mm und 89mm. Damit ergibt sich ein Öffnungswinkel von ca  $100^{\circ}$  für den Leuchtschirm.

Dieser wird aus Edelstahlblech von 0.5mm Stärke hergestellt das zu einer Kugelschale gedrückt wird. Nach mechanischer Behandlung erfolgt die Beschichtung der konkaven Seite mit Zinksulfid. Hier muß auf die Erzielung einer möglichst homogenen Zinksulfidschicht geachtet werden.

Es wurden Versuche unternommen den Leuchtschirm, zwecks besserer Leitfähigkeit, vor Aufbringen der Zinksulfidschicht zu vergolden. Jedoch waren weder Aufdampfmethoden noch

galvanische Methoden zufriedenstellend. Weitere Versuche dieser Richtung wurden daher aufgegeben.

Für die vier kugelschalenförmigen Gitter wird ein hochtransparentes (jeweils 81% Durchlässigkeit) Edelstahlnetz verwendet.

Der Durchmesser des größten Gitters bzw. Netzes gewährt bei dieser Weitmaschigkeit eine gerade noch ausreichende mechanische Stabilität.

Prinzipiell ist zu deren Erhöhung eine galvanische Vergoldung bzw. Vernickelung zweckvoll.

Nach den negativen Erfahrungen mit dem Leuchtschirm wurde jedoch darauf verzichtet. Sämtliche Netze wurden ersatzweise zweiseitig mit Gold bedampft. Die mechanische Stabilität wird dadurch zwar nur unwesentlich erhöht, jedoch werden Oxidationsschichten, wie sie auf Edelstahloberflächen auftreten verhindert. Damit können unerwünschte Aufladungserscheinungen vermieden werden.

### 3.6 Der Kristallmanipulator

Wünschenswert für diesen Manipulator, der die Bewegung des zu untersuchenden Kristalls gestattet, ist eine möglichst breite Variation möglichst vieler Bewegungskomponenten.

Mit der, für die vorliegende Arbeit verwendeten kommerziellen Konstruktion, sind im einzelnen folgende Bewegungsarten gegeben

- ... Unabhängige Translation in den kartesischen Koordinaten X, Y, Z um jeweils ca. 20mm.  
Genauigkeit: 0.01mm
- ... Rotation um die Achse Z; dies entspricht einer Änderung im Einfallswinkel  $\Theta$ . Dabei ist eine volle Drehung um  $360^\circ$  möglich. Genauigkeit:  $0.1^\circ$ .
- ... Rotation um eine zu Z senkrechte Achse (Winkel  $\varphi$ ;  $\Delta\varphi = 180^\circ$ ). Genauigkeit:  $0.02^\circ$ .
- ... Verkippung (Tilt) der Achse Z in beliebige Raumrichtungen. Maximaler Kippwinkel  $\approx 7^\circ$ .  
Genauigkeit:  $0.05^\circ$ .

Damit kann eine beliebige Stelle der Kristalloberfläche in das Zentrum der Beugungsanordnung gefahren werden und für einen bestimmten Winkel  $\varphi$  senkrecht zum einfallenden Strahl justiert werden.

Der Kristall selbst wird auf einem speziellen Halter (Kristallhalter) befestigt, der mit den Achsen des Manipulators gekoppelt ist.

Die ursprüngliche, kommerzielle Ausführung des Kristallhalters war in ihren Dimensionen zu ausladend und in der experimentellen Handhabung umständlich, so daß eine eigene Konstruktion gewählt wurde, die jedoch nicht näher erläutert werden soll.

Die Temperaturmessung erfolgt über ein Chromel-Konstantan Thermoelement, das direkt Kontakt mit dem Kristall hat. Damit kann in einem Bereich von 70K bis 1400K die Kristalltemperatur auf ca. 10K genau bestimmt werden.

Mit der indirekten Heizung durch Strahlung werden Temperaturen bis ca. 1100K erreicht. Die elektrische Isolation der Heizwendel gegenüber dem Kristall gestattet zusätzlich eine Elektronenstoßheizung, so daß prinzipiell weit- aus höhere Temperaturen erreicht werden können.

#### 4. Zusatzausrüstung

##### 4.1 Jonenkanone

Zur Säuberung der Kristalloberfläche im UHV durch Beschuß mit Edelgasionen (Ne, Ar) wird eine kommerzielle Jonenkanone in geschlossener Bauweise eingesetzt.

Im Vergleich zu früheren Jonenkanonen [1,2], die in offener Bauweise konstruiert waren, konnte damit bei ähnlicher Jonausbeute der Druck im Rezipienten von ca.  $10^{-2}$  Torr auf  $10^{-4}$  bis  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr gesenkt werden. Damit wird die zum Erreichen von UHV-Bedingungen benötigte Zeit deutlich reduziert.

So wird nach dem Schließen des Einlaßventils in insgesamt ca. 5 Minuten ein Druck von  $10^{-10}$  Torr erreicht.

Bei Jonenenergien von 170eV - 300eV werden mit dieser Kanone Ströme bis maximal  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  auf den Kristall erzielt.

Der Fokus entspricht mit einem Durchmesser von ca. 10mm in etwa der Größe des Kristalls.

##### 4.2 Gasstation

Über den Gaseinlaßteil (s.Anh.A) erfolgt die Zugabe von Gasen für den Jonenbeschuß oder zu Adsorptionsexperimenten.

Es existieren zwei Leitungssysteme. Damit können die Jonenkanone und das Adsorptionsrohr gleichzeitig mit verschiedenen Gasen versorgt werden.

Das Adsorptionsrohr, ein Edelstahlrohr von 1mm Innendurchmesser, gestattet die Erzeugung eines Gasstrahls, der auf das Beugungszentrum gerichtet ist.

Damit eröffnet sich die Möglichkeit, bei der Kristallpräparation mit Edelgasjonenbeschuss, gleichzeitig reduzierende oder oxidierende Gasströme über den Kristall zu leiten. Dies kann die Entfernung von Verunreinigungen von der Oberfläche wesentlich erleichtern.

Der Einlaß der Gase in den Rezipienten erfolgt über zwei metallgedichtete Dosierventile, die eine sehr präzise und reproduzierbare Einstellung der Gasströme in einem weiten Bereich erlauben.

Der gesamte Einlaßteil ist bis ca.  $150^{\circ}\text{C}$  ausheizbar und kann mit der Diffusionspumpe auf Hochvakuum gepumpt werden ( $p \cdot 10^{-5}$  Torr), so daß die Reinheit der verwendeten Gase nicht durch Restgase beeinträchtigt wird.

#### 4.3 Sonstige Einrichtungen

D r u c k m e s s u n g : Diese (s.Anh.A) erfolgt im Vorvakuumteil durch zwei Wärmeleitungsmanometer (Thermotrons), von denen eines die Steuerung der Vorvakuumautomatik besorgt und das andere im Gaseinlaßteil eingesetzt wird. Der Meßbereich reicht bis ca.  $10^{-3}$  Torr.

Der Druck im Hochvakuumbereich wird durch eine Bayard-Alpart Röhre, die über dem Wasserbaffle der Diffusionspumpe sitzt, überwacht. (Meßbereich  $10^{-2}$  Torr bis  $10^{-8}$  Torr).

Im UHV-Teil wird eine Ionisationsmeßröhre mit Modulator-ausrüstung (Meßbereich bis  $10^{-12}$  Torr) verwendet.

Zusätzlich ist für die Messung bei Drücken von 1 Torr bis  $10^{-6}$  Torr (z.B. Ionenbeschuß) eine Bayard-Alpart Hochdruckmeßröhre eingebaut.

**M a s s e n s p e k t r o m e t e r :** Zur Kontrolle der Restgaszusammensetzung, z. B. beim Ionenbeschuß oder bei Adsorptionsexperimenten, wird ein kommerzielles Quadrupolmassenspektrometer verwendet. Prinzipiell ist dieses Spektrometer für thermische Desorptionsexperimente geeignet. Eine nicht ausreichende Partialdruckempfindlichkeit (bis ca.  $10^{-12}$  Torr für Stickstoff) und eine ungünstige räumliche Positionierung verhindern dies jedoch in der Praxis.

## II. Analyse von Oberflächen mit LEED und AES

### 1. Strukturanalyse mit LEED

#### 1.1 Geordnete Oberflächen

Die intensive Wechselwirkung langsamer Elektronen mit dem Festkörper ist einerseits verantwortlich für die Oberflächenempfindlichkeit der Beugung niederenergetischer Elektronen (20 eV - 400 eV) und führt andererseits zum Versagen der kinematischen Theorie. Erst die Berücksichtigung von Mehrfachstreuungsprozessen ermöglicht eine realistische Beschreibung des Beugungsvorganges.

Die theoretische Behandlung wird dadurch vorrangig zu einem numerischen Problem, das sich in der praktischen Strukturanalyse nur noch näherungsweise lösen läßt.

So entstanden auch in den letzten zwei Jahrzehnten eine ganze Reihe von Theorien, die sich im einzelnen nur durch die in ihnen enthaltenen physikalischen Näherungen unterscheiden. Diese drücken sich in den sogenannten dynamischen Parametern aus (zum Unterschied zu den strukturellen Parametern), die ohne Verlust an Plausibilität in relativ weiten Grenzen variiert werden können.

Die wesentlichen Parameter sind dabei das Streupotential, das innere Potential  $V_o = V_{or} + iV_{oi}$ , sowie die Debye-Temperatur  $\Theta_D$ .

Der Beugungsvorgang selbst wird durch die Streuphasen, die sich aus dem Streupotential ableiten, vollständig beschrieben. Eine Näherung, die für die Atome der Oberfläche sicher nicht mehr gerechtfertigt ist, steckt hier in der Annahme eines sphärisch-symmetrischen Potentials.

Der Realteil des inneren Potentials  $V_{or}$  wird im wesentlichen durch die Energiedifferenz zwischen dem Fermi-Niveau und dem Vakuum gebildet.

Der Imaginärteil  $V_{oi}$  erfaßt pauschal alle inelastischen Streuprozesse, wie beispielsweise die Anregung von Plasmonen und Phononen. Das innere Potential ist energieabhängig, was durch einen halbempirischen Ansatz berücksichtigt werden kann. Eine mögliche Ortsabhängigkeit des Absorptionspotentials  $V_{oi}$  ist noch nicht in den dynamischen Theorien enthalten.

In einer sehr groben Näherung werden die Gitterschwingungen behandelt. Jedes Atom schwingt in der Theorie unabhängig vom anderen (Einstein'sche Näherung) und besitzt eine isotrope Schwingungsamplitude (d.h. man rechnet mit kubischer Symmetrie).

Die mittleren Schwingungsamplitudenquadrate werden über die Debye'sche Näherung für akustische Phononen bestimmt.

Durch die Einführung unkorrelierter Schwingungen, wird jeder in der Vielfachstreuung auftretende Strahl mit dem entsprechenden Debye-Waller Faktor gewichtet. In der Drehimpulsdarstellung des Streuproblems gelangt man dadurch zu temperaturabhängigen Streuphasen.

Schon die isotrope Auslenkung ist eine Vorraussetzung, die gerade für Oberflächenatome eine zu starke Vereinfachung darstellen dürfte.

Eine wesentlich stärkere Einschränkung ist aber vermutlich durch die Verwendung unkorrelierter Gitterschwingungen gegeben.

Das generelle Temperaturverhalten, gemittelt über den Energiebereich einer I/E-Kurve, wird zwar in dieser Näherung bei Verwendung einer geeigneten Debye-Temperatur wiedergegeben, jedoch zeigen genaue Untersuchungen des Temperaturverhaltens der Integralintensitäten einzelner Strahlen bei diskreten Energien, erhebliche Diskrepanzen zum theoretischen Verhalten.

Die Mängel dieser Näherung drücken sich auch darin aus, daß die Debye-Temperatur in weiten Grenzen variiert werden kann, ohne die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment merklich zu verschlechtern.

Damit entzieht sich bis heute ein wesentlicher struktureller Parameter, nämlich die mittleren Schwingungsamplitudenquadrate der Atome im Oberflächenbereich, einer zuverlässigen Bestimmung durch die LEED-Methode.

Ausführliche Beschreibungen der dynamischen Theorien, ihrer Möglichkeiten und Unzulänglichkeiten, finden sich in der zahlreichen Literatur[79,80,81].

Der für diese Theorien beträchtliche numerische Aufwand, gab zu verschiedenen anderen Ansätzen der Strukturbestimmung Anlaß, die sich jedoch als untauglich erwiesen (z.B. das Verfahren der Energiemittelung) oder nur bedingt tauglich sind, wie die aus der Röntgenstrukturanalyse bekannte Pattersonfunktion[82,83].

Aussichtsreicher erscheint das von Lagally[84] entwickelte CMTA-Verfahren (Constant-Momentum-Transfer-Averaging), mit dessen Hilfe einige wenige Strukturen bestimmt wurden[85,86]. Jedoch fehlt dieser Methode noch die theoretische Begrün-

dung, so daß ihre prinzipiellen Möglichkeiten sowie das geeignete Vorgehen bei der experimentellen Mittelung noch etwas unklar bleiben.

So hat sich inzwischen der Vergleich der Intensitätskurven eines möglichst umfangreichen Strahlensatzes mit den dynamisch errechneten Werten, als die effektivste Methode erwiesen. Der früher visuelle Vergleich der theoretischen und experimentellen I/E-Kurven wird in zunehmendem Maße durch die von Zanazzi und Jona [12] vorgeschlagene r-Wert Analyse ersetzt. Mit Hilfe dieser empirischen Methode soll der Grad der Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie objektiver als bisher ermittelt werden. Das Verfahren verhilft dadurch der Bestimmung der strukturellen Parameter zu größerer Präzision.

Bei den reinen, nichtrekonstruierten Oberflächen ist der maßgeblich untersuchte Strukturparameter die Relaxation der Oberfläche. Reine Metalloberflächen, vor allem die etwas offeneren Flächen zeigen hier die Tendenz zu einer leichten Kontraktion des obersten Schichtabstandes. So werden z.B. für Ni(110) 3% - 5% gefunden [87], für Ag(110) 7% - 10% [85, 88], für Al(110) 10% - 15% [89] und für Cu(111) ca. 4% [13].

Die heute erreichbare Genauigkeit liegt im Falle der einfachen Metallstrukturen bei ca. 0.03Å. Für diese untere Schranke zeichnen in erster Linie die Unzulänglichkeiten der bestehenden dynamischen Theorien verantwortlich, die in vielen Details nur eine relativ grobe Beschreibung der physikalischen Vorgänge darstellen (dynamische Parameter).

Zudem wird allen Rechnungen eine ideale Oberfläche zugrunde gelegt, eine Annahme, die möglicherweise selbst für gut geordnete Oberflächen unzulässig ist.

Mit noch deutlich größeren Unsicherheiten muß in der Strukturbestimmung von Adsorbatstrukturen und rekonstruierten Oberflächen gerechnet werden. Während in einfachen Adsorbatanordnungen noch Aussagen über den Adsorbat-Substrat Abstand möglich sind [91], gelingt bei komplizierteren Überstrukturen, die durch eine große Anzahl von Atomen in der Einheitszelle gekennzeichnet sind, nur eine grobe Charakterisierung der Atomanordnung.

Kann durch die Entwicklung neuer, schneller Meßverfahren (z.B. Videoverfahren [92]) eine immer größere Datenflut bewältigt werden, so stellt der mit den bestehenden Theorien nötige numerische Aufwand ein ernsthaftes Problem dar. Je nach Struktur dürften heute vier bis sechs Atome pro Zelle die obere Grenze der mit exakten Verfahren zugänglichen Strukturen bilden.

Deshalb versucht man komplizierte Strukturen durch quasidynamische Verfahren zu lösen. Hier bleibt zur Vereinfachung die Vielfachstreuung innerhalb einer Schicht unberücksichtigt. Auf diese Weise wurde versucht den Strukturen von GaAs [93] und verschiedenen komplizierten Siliziumüberstrukturen beizukommen [94,95].

Jedoch kann diese Methode höchstens eine Vorauswahl möglicher Strukturmodelle liefern, die letztlich doch exakt berechnet werden müssen.

## 1.2 Gestörte Oberflächen

Die Adsorption von Fremdatomen auf Oberflächen ist in vielen Fällen durch das Auftreten mehr oder weniger fehlgeordneter Strukturen begleitet. Aber auch reine Oberflächen zeigen, oftmals mit einer Rekonstruktion verbunden, Fehlordnungerscheinungen, die sich in einer Verbreiterung von Reflexprofilen oder in Satellitenreflexen (charakteristisch für Domänenstrukturen) äußern.

Als Beispiele seien hier die Rekonstruktion von Au(110), Au(111), sowie die Adsorption von Sauerstoff auf Ag(110) genannt[96,97,98].

Die Analyse fehlgeordneter Strukturen vermittelt Erkenntnisse über die Reichweite von Bindungskräften.

In jüngster Zeit wurden daher Ansätze entwickelt, die eine Ausweitung der dynamischen Theorien auf diese Probleme versuchen[99,100,101]. Die "Cluster-embedded-chain"-Methode ist ein erster aussichtsreicher Schritt in dieser Richtung. Hier wird durch die Begrenzung der Vielfachstreuung auf nur wenige Nachbaratome und eine geeignete Mittelung über den restlichen Bereich, eine näherungsweise Lösung des Problems angestrebt[99,100].

Die Methode scheint sich vor allem für Domänenstrukturen anzubieten. Solange man nämlich von der Streuung an Domängengrenzen absieht, gelten alle Ergebnisse der kinematischen Fehlordnungstheorie. Es müssen lediglich die kinematischen Strukturfaktoren durch ihr dynamisches Pendant ersetzt werden[100].

Die Streuung an Domänengrenzen ist allerdings spezifisch für die dynamische Beugung und ihre Berücksichtigung liefert deutliche Effekte. Ein qualitativer Ansatz für eine statistisch gestufte Oberfläche beispielsweise, weist systematische Auslöschungen nach, die kein kinematisches Analogon besitzen[100].

Jedoch steckt hier die theoretische Entwicklung noch in den Anfängen. Es zeigt sich aber generell, daß die Vielfachstreuung weniger die Reflexprofile - in denen die statistische Information enthalten ist - beeinflußt, sondern vielmehr die Reflexintensitäten.

## 2. Chemische Analyse an Oberflächen

Dieses umfangreiche Gebiet der Oberflächenanalyse, auch ESCA(Electron-Spectroscopy for Chemical Analysis) genannt, wird mit einer ganzen Reihe,meist komplementärer Methoden untersucht. Für Übersichtsartikel wird auf die umfangreiche Literatur verwiesen[105,106]. Zielsetzung der Methoden ist die Extraktion der Bindungsverhältnisse bzw. die Untersuchung der elektronischen Struktur in einem Adsorbat-Substrat-System oder im Substrat selbst.

Die Änderung der chemischen Verhältnisse an der Oberfläche, z.B. durch die Adsorption von Fremdatomen, äußert sich in einer Energieverschiebung kernnaher Atomniveaus oder Molekülorbitale, ein Effekt für den XPS (X-Ray Photoelectron-Spectroscopy) empfindlich ist, aber auch in einer Änderung der Zustandsdichten in den Valenzbändern.

Solche Umverteilungen in den Zustandsdichten werden vornehmlich mit UPS (Ultraviolett-Photoelectron-Spectroscopy) untersucht.

Die Messungen der Austrittsarbeiten ( $\Delta\phi$ -Messungen) vermittelt Information über die Änderung der Dipolmomente an der Oberfläche, die ein Maß für den Ladungsaustausch zwischen Adsorbat und Substrat ist.

Die Methode der thermischen Desorption des Adsorbats (TDS = Thermal-Desorption-Spectroscopy) liefert Hinweise auf die Bindungsenergie des Adsorbats. Die Adsorptionsenergie (bei nicht-dissoziativer Adsorption) entspricht der zur Desorption nötigen Aktivierungsenergie, die mit TDS bestimmt wird.

Jedoch ist eine Zuordnung zu Adsorbatzuständen nicht immer eindeutig, da die Anteile der verschiedenen Wechselwirkungen in einem Adsorbat-Substrat-System nur schwer zu separieren sind. Darunter fallen einmal direkte Wechselwirkungen, wie die zwischen Adsorbat und Substrat, sowie zwischen Adsorbat und Adsorbat durch direkte Überlappung der entsprechenden Wellenfunktionen. Zum anderen gibt es die indirekten Wechselwirkungen, wie Dipol-Dipol-Kräfte und die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbat über das Substrat.

In neuerer Zeit wurden vor allem hochauflösende Verfahren und die Erweiterung der herkömmlichen Methoden auf winkelauflösende Messungen vorangetrieben.

Mit der hochauflösenden, energieselektiven Messung inelastisch gestreuter langsamer Elektronen (High-Resolution-Low-Energy-Electron-Spectroscopy, HPLEES), die hauptsächlich von Ibach[107] forciert wurde, lassen sich Schwingungszustände adsorbierter Atome oder Moleküle erkennen. Damit wird wertvolle, zusätzliche Information zur Ermittlung von Bindungskonfigurationen und Adsorptionsplätzen gewonnen. Als Beispiel seien hier die Untersuchungen über die Adsorption von CO auf Pt und Ni genannt [108,109]. Hier werden deutliche Verschiebungen in den charakteristischen Schwingungsfrequenzen des CO-Moleküls beobachtet, die mit der Besetzung verschiedener Adsorptionsplätze korreliert sind.

Eine Methode, die sehr häufig in Verbindung mit LEED zur Anwendung gelangt ist die Auger-Spektroskopie (AES, Auger-Electron-Spectroscopy). Die Intensitäten und energetischen Lagen der charakteristischen Auger-Linien eines Elements, beinhalten prinzipiell Information über die Konzentration und Bindungscharakteristik des betreffenden Adsorbats[108,102].

Jedoch ist der Schluß von der Intensität einer Auger-Linie auf Konzentrationen nicht einfach, da die geometrische Konfiguration des Adsorbats, die Art des Adsorbats und Substrats sowie die Art der chemischen Bindung deutliche Wirkung auf die Intensität ausüben.

Beim derzeitigen Stand der Theorie ist ein Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Intensitäten undurchführbar, so daß diese Faktoren im einzelnen schwer zu trennen sind.

Die Energieverschiebungen in den kernnahen Atom- und Molekülniveaus, sowie die Umverteilung der Zustandsdichten in den Valenzbändern, drücken sich, neben ihrem Einfluß auf die Intensitäten, auch in einer energetischen Verschiebung der charakteristischen AES-Linien aus. Über solche Verschiebungen konnten z.B. die einzelnen Oxidationszustände des Vanadiums ( $\Delta E \approx 0.6 \text{ eV}$ ) ermittelt werden[103].

Allerdings sind hier dem herkömmlichen AES-Verfahren durch die begrenzte Auflösung deutliche Grenzen gezogen. Daher reagiert das Auger-Spektrum im allgemeinen nur auf recht markante Änderungen in der Bindungscharakteristik, die sich oftmals auch in einer merklichen Veränderung des gesamten Linienspektrums eines Elements äußert. Sehr auffällig wird dies am Beispiel des Kohlenstoffspektrums demonstriert, in dem der Übergang von der molekularen Bindung (CO-Molekül) zur karbidähnlichen Bindung (z.B.  $\text{W}_2\text{C}$ ) bzw. zur Graphit- und Diamantkonfiguration im AES-Spektrum klar zu verfolgen ist[104].

Sehr erschwerend bei der Anwendung der AES-Methode kommt hinzu, daß sehr viele Moleküle, und hier vor allem Kohlenmonoxid, unter der Wirkung des starken und hochenergetischen Elektronenstrahls ( $10 \mu\text{A} - 200 \mu\text{A}$ ,  $1500 \text{ eV} - 3000 \text{ eV}$ ) dissoziieren.

Die Auger-Spektroskopie ist also im Hinblick auf Adsorptionsuntersuchungen nur bedingt aussagefähig und erlaubt bestenfalls eine grobe Charakterisierung des Chemisorptionsverhaltens eines Adsorbats.

### III. Untersuchungen an der Cobalt ( $11\bar{2}0$ )-Oberfläche

#### 1. Experimentelle Verfahren

##### 1.1 Messtechniken

##### 1.1.1 LEED-Intensitätsmessungen

A u t o m a t i s c h e s   L E E D - D i f f r a k t o m e t e r  
Ähnlich einem automatischen Einkristall-Röntgendiffraktometer, ist mit der in Kap.I beschriebenen Aparatur eine rechnergesteuerte Abtastung des Beugungshalbraumes möglich. Als zusätzlicher Parameter tritt bei LEED-Messungen die variable Wellenlänge (Energie) auf. Eine nähere Beschreibung des LEED-Diffraktometers findet sich in Anhang B.

M e s s v e r f a h r e n: Bei sämtlichen I/E-Messungen war die Kristalloberfläche senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl. Die Justierung des senkrechten Einstrahls erfolgte durch optischen Vergleich der Intensitäten symmetrisch äquivalenter Strahlen, unter gleichzeitiger Optimierung der Symmetrie des Beugungsbildes. Zwar ist prinzipiell, durch die Konstruktion des Faraday-Systems, die exakte Messung symmetrisch äquivalenter Strahlen problemlos durchführbar, jedoch würden die dazu erforderlichen I/E-Messungen Zeiten in Anspruch nehmen, die deutlich über den Standzeiten der sauberen Oberfläche liegen.

So wurde die optische Einstellung lediglich durch Faradaymessungen bei einigen relevanten Energien kontrolliert und

eventuell nachjustiert. Es ergaben sich damit, bei sorgfältigem Justieren, maximale Abweichungen von 5% in den Integralintensitäten symmetrisch entarteter Strahlen.

Wegen der bereits erwähnten (s.Kap.I.3.3) Schwierigkeiten mit der Mechanik des Faraday-Manipulators, mußte auf die Rechnersteuerung desselben verzichtet werden. Lediglich das Einstellen der Primärenergie und die Messung von Faradaystrom, Primärstrahlstrom und Primärenergie wurde rechnergesteuert durchgeführt.

Der Faradaybecher wird dazu manuell an den Ort des gebeugten Strahles gefahren und auf maximale Intensität positioniert. Die relevanten Daten werden vom Rechner gelesen, der anschließend einen neuen Energiewert setzt.

Mit diesem halbautomatischen Verfahren dauert die Registrierung einer I/E-Kurve mit 100 Stützpunkten ca. 30-45min. Der Azimuthwinkel des Kristalls muß dazu so eingestellt werden, daß sich, bei Änderung der Energie, der zu messende Reflex auf dem Äquatorialkreis des Faradaybeckers bewegt.

### 1.1.2 Auger-Spektroskopie

Der Einsatz des Beugungssystems für die Augerspektroskopie erfolgt durch einfaches Umschalten auf die betreffende Elektronik. Die Vier-Gitter LEED-Optik wird dann als Retarding-Field-Analysator eingesetzt. Für ausführliche Beschreibungen wird auf die Literatur verwiesen [4].

Das mit dieser Einheit erreichbare Signal-Rauschverhältnis beträgt 50:1, bei einer Modulationsspannung von 5V und einem Primärstrom von ca. 5 $\mu$ A.

Die Auflösung der Einheit beträgt bei 200eV und 5V Modulationsamplitude ca. 4eV.

Bei einer Modulationsamplitude von 2V erreicht man ein  $\Delta E/E$  von etwa 2eV, muß jedoch schon beträchtliche Einbußen in der Peakintensität hinnehmen.

Für  $\Delta E$  ist jeweils die Halbwertsbreite des elastischen Peaks repräsentativ.

Die Elektronenkanone wird mit leicht defokussiertem Strahl betrieben, da bei dieser Betriebsart hohe Primärströme zu erreichen sind (bis zu 50 $\mu$ A), ohne die Kathode übermäßig zu belasten. Der Durchmesser des Elektronenstrahls auf dem Kristall beträgt etwa 1mm.

Sämtliche AES-Spektren wurden bei senkrechtem Einstrahlfall aufgenommen. Die verwendeten Primärströme lagen zwischen 5 $\mu$ A und 10 $\mu$ A. Die Primärenergie betrug bei allen Messungen 1500eV.

## 1.2 Kristallpräparation

### 1.2.1 Präparation an Luft

Ausgangsmaterial ist ein stabförmiger, hexagonaler Einkristall ( $\varnothing \approx 9\text{mm}$ , Länge  $\approx 25\text{mm}$ ) der Fa. Metals Research, mit einer nominellen Reinheit von 99.999%.

Aus diesem Stab wurde, nach einer Vororientierung durch Laue-Rückstrahlaufnahmen, eine Scheibe von ca 5mm Dicke mittels Funkenerosion gesägt. Das Material zeigte sich dabei so empfindlich, daß bereits die thermische Belastung (trotz Flüssigkeitskühlung) durch die Funkensäge, zu makroskopischen Gleitungen führen kann. Es mußte daher mit möglichst geringen Leistungen gefahren werden.

Nach einer weiteren Laue-Orientierung werden die so entstandenen Schnittflächen, wiederum durch Funkenerosion, plan geschliffen. Die so entstandene Oberflächenrauigkeit liegt bei einigen  $\mu\text{m}$ .

Nach einer Zwischenorientierung der Fläche und eventuellem Nachschleifen, wird der Kristall einer Elektropolitur unterzogen, um eine spiegelnde Oberfläche zu erhalten und die durch Funkenerosion entstanden polykristallinen Schichten abzutragen.

Es fanden zwei Politurlösungen Verwendung. Für eine erste Politur wurde eine Lösung aus Salzsäure und Äthanol mit einem Mischungsverhältnis von ca. 60:40 Volumenanteilen herangezogen [18]. Durch die hohen Stromdichten kann in kurzer Zeit schon eine relativ gut spiegelnde Oberfläche erzielt werden.

Die endgültige Politur erfolgte in einer Lösung aus Orthophosphorsäure, Wasser und Äthanol mit einem Mischungsverhältnis von ca 50:20:30 Volumenprozenten. Dieses Verhältnis kann in relativ weiten Grenzen variiert werden, ohne die Qualität der Politur zu beeinträchtigen.

Durch die erforderlichen niedrigen Stromdichten von ca.  $10-50 \text{ mA/cm}^2$  erweist sich dieses Verfahren als sehr schonend und wirksam für die Herstellung einer gut spiegelnden Oberfläche.

Der so präparierte Kristall wird nun auf den Kristallmanipulator montiert und in die UHV-Apparatur eingebracht. Dabei wurde darauf geachtet, unnötige Standzeiten an Luft zu vermeiden, unter denen die Qualität der polierten Oberfläche gelitten hätte.

### 1.2.2 Präparation im UHV

Die Oberfläche muß nun einer weiteren Präparation unter UHV-Bedingungen unterzogen werden. Diese zielt darauf ab, Verunreinigungen weitgehendst zu entfernen und Unebenheiten im atomaren Bereich abzutragen, um so eine "ideale" Oberfläche zu schaffen (ideal=frei von Fremdatomen und atomar eben).

Als Standardmethode hat sich hier der Beschuß der Oberfläche mit Edelgasionen - überwiegend Argon oder Neon - bei Energien von einigen hundert eV und das anschließende Ausheilen der Beschußschäden durch Heizen bei geeigneten Temperaturen (Tempern) entwickelt. Unter Umständen erweist sich für bestimmte Verunreinigungen (z.B. Sauerstoff und Kohlenstoff) auch das Heizen in reduzierender ( $H_2$ ) bzw. oxidierender Atmosphäre ( $O_2$ ) als vorteilhaft.

Die Entfernung der Verunreinigungen wird dabei durch AES kontrolliert, während die Schärfe der LEED-Reflexe ein Maß für die Güte der Oberfläche darstellt.

Die Präparation einer sauberen  $Co(11\bar{2}0)$ -Oberfläche ist ein äußerst langwieriges Verfahren. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen setzt beim Tempern des Kristalls eine Diffusion von Schwefel und Kohlenstoff aus dem Volumen und Segregation an der Oberfläche ein. Die Segregation endet bei einer Bedeckung, die erfahrungsgemäß bei einer Monolage liegt.

Eine so aufgebaute Schicht an Fremdatomen, wird nun durch Argon-Jonenbeschuß bei abgekühltem Kristall beseitigt. Es wurde mit Strömen von ca.  $3\mu A/cm^2$ , bei Energien von 140eV bis 300eV und Beschußdauern von einigen Minuten bis zu 2h gearbeitet. Im Anschluß daran wird der Kristall wieder geheizt um Beschußschäden auszuheilen und weitere Verunreinigungen auszutreiben.

Wegen der Phasenumwandlung des Materials, die bei ca. 700K eintritt, wurde nur bis zu Temperaturen von 650K getempert. Dies hat zur Folge, daß für den Aufbau einer Monolage an Schwefel bzw. Kohlenstoff eine relativ lange Heizdauer erforderlich wird. Sie beträgt ca. 2h zum Beginn der Präparationsphase und wächst auf etwa 8h zum Ende derselben an.

Um die Oberfläche in einen Zustand zu bringen, wo auch nach längerem Heizen keine Verunreinigungen mehr an die Oberfläche diffundieren, waren ca. 100 Temperungs- und Ionenbeschußzyklen nötig. Im Laufe dieser Behandlung kam die Kohlenstoffdiffusion praktisch zum Stillstand, so daß nur noch Schwefel beobachtet wurde.

Nach dieser langwierigen Prozedur (ca. 6 Monate) war es möglich, die Oberfläche für etwa 24 Stunden bei einer Temperatur von 650K sauber zu halten.

Während dieser Präparationsphase stellte sich eine weitere Schwierigkeit ein. So wurde nämlich nach jedem Ionenbeschuß eine beträchtliche Kohlenstoffbelegung der Oberfläche beobachtet, obwohl diese noch nicht geheizt wurde.

Es gelang nicht, durch die Verwendung von Neon oder durch die Variation der Beschußparameter (Einfallswinkel, Ionenenergie, Ionenstrom bzw. Kathodenheizstrom, Edelgaspartialdruck usw.) den Kohlenstoff zu unbedenklichen Bedeckungsgraden zu reduzieren.

Erst durch Heizen bei 650K und einem Sauerstoffpartialdruck von  $5 \cdot 10^{-8}$  Tor gelang die Beseitigung desselben.

Jedoch erweist sich diese Methode als unpraktisch, da lange Pumpzeiten und u.U. sogar Ausheizen des Rezipienten und der Getterpumpe erforderlich werden, um wieder UHV-Drücke zu erreichen.

Es konnte jedoch eine andere, weit wirksamere Methode zur Säuberung der Oberfläche gefunden werden.

Dabei wird zum Ionenbeschuss ein Gasgemisch aus Neon und Sauerstoff ( $\text{Ne}+\text{O}_2$ ) verwendet. Das Volumenverhältnis beträgt etwa 1:1000. Der Kristall muß auf mindestens 550K geheizt werden. Der Ionenstrom auf den Kristall beträgt etwa  $3\mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei einer Ionenenergie von 170eV. Die Beschussdauer liegt bei einigen Minuten (je nach Kohlenstoffbelegung).

Nach einem derartigen Ionenbeschuss findet man in geringen Mengen Sauerstoff auf der Oberfläche.

Dieser wird nun durch mehrere kurze Bombardements mit reinem Neon wieder entfernt. Deren Dauer muß sehr sorgfältig dosiert werden, da sonst, bei zu langem Beschuss, wieder Kohlenstoff auf die Oberfläche gelangt. Im Durchschnitt hat man, bei sorgfältiger Ausführung dieser Methode, mit einer Präparationsdauer von etwa 6h zu rechnen.

Die Standzeiten der sauberen ( $11\bar{2}0$ ) Oberfläche betragen bei Raumtemperatur etwa 1/2 Stunde und bei 600K etwa 3h, bei einem Druck von  $10^{-10}$  Torr. Unter Standzeit ist dabei jener Zeitraum zu verstehen, in dem weder im Auger-Spektrum noch in den LEED-Intensitäten sichtbare Veränderungen durch Verunreinigungen auftreten.

## 2. Strukturbestimmung der $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche

### 2.1 Geometrie der $(11\bar{2}0)$ -Netzebene

Realgitter und reziprokes Gitter der  $(11\bar{2}0)$ -Netzebene sind in Abb.6 zu sehen. Das zweidimensionale Realgitter wird durch eine rechteckige Einheitszelle mit den Längen  $a_2=4.069\text{\AA}$  und  $a_4=4.342\text{\AA}$  aufgespannt. Als Gitterkonstanten des hexagonal dichtest gepackten Cobalt wurden dabei  $a=2.507\text{\AA}$  und  $c=4.069\text{\AA}$  zugrunde gelegt[5].

Die Schichtanordnung senkrecht zur Oberfläche zeigt Abb.7. Der Schichtabstand ist mit  $1.25\text{\AA}$  gleich dem Atomradius.

Die Ebenengruppe der Fläche ist  $p2mg$ . Die Punktlagen der Atome in der Einheitszelle sind  $(0,0)$  und  $(1/2,1/3)$ . Die vorhandene Gleitspiegelebene senkrecht zur Oberfläche, mit einem Gleitbetrag von  $a_2/2$  in Richtung  $[001]^*$  führt zu einer Auslöschung der Art  $(0,k)$ ,  $k=2n$ ; d.h. es sind für  $h=0$  alle Reflexe  $(h,k)$  mit ungeradzahligem  $k$  ausgelöscht.

Dieser Typ von Auslöschung wurde bereits 1973 von Woodruff und Holland durch eine einfache Rechnung für die dynamische LEED-Theorie postuliert [6].

Im Unterschied zur kinematischen Theorie müssen jedoch die Wellenvektoren des ein- und ausfallenden Strahls ( $k$  und  $k'$ ) in der Gleitspiegelebene liegen. Ist dies nicht der Fall, so wird die Auslöschungsregel durchbrochen.

In der Serie von Beugungsbildern der Abb.8 zeigt sich die Grundstruktur des reziproken Gitters, mit der geordneten Auslöschungsregel.

Das Ausmessen der Reflexabstände ergibt nach Umrechnen innerhalb der gegebenen Fehlergrenzen ( $\pm 5\%$ ) die Gitterkonstanten der idealen  $(11\bar{2}0)$ -Netzebene.

Die Reflexe sind bei allen Energien scharf und die Beugungsbilder kontrastreich, was auf eine gut geordnete und saubere Oberfläche schließen läßt.

Das zugehörige Auger-Spektrum (s.Abb.9) weist demzufolge innerhalb der Nachweisempfindlichkeit des Systems (ca. 5%) keine Verunreinigungen auf.

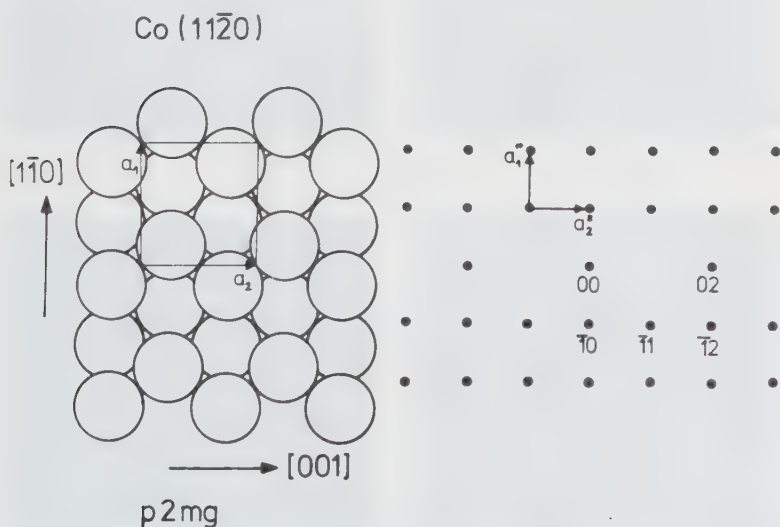


Abb.6 Realgitter und reziprokes Gitter der Co $(11\bar{2}0)$  Oberfläche.

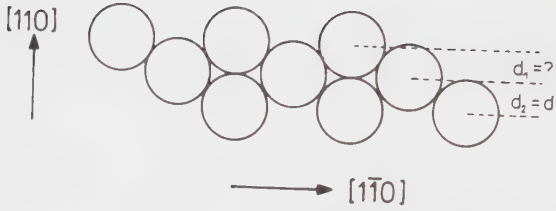
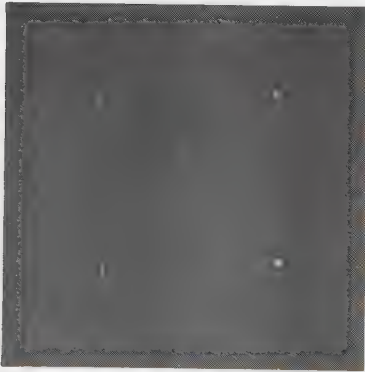
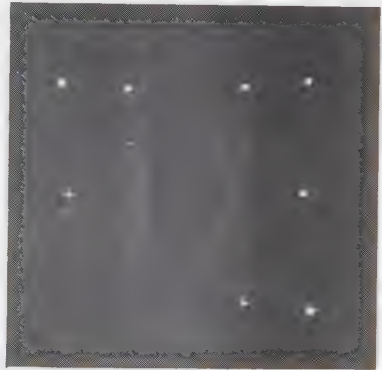


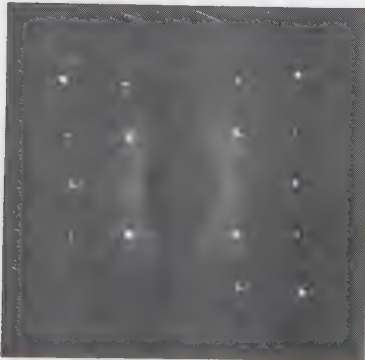
Abb.7 Schichtfolge senkrecht zur Oberfläche



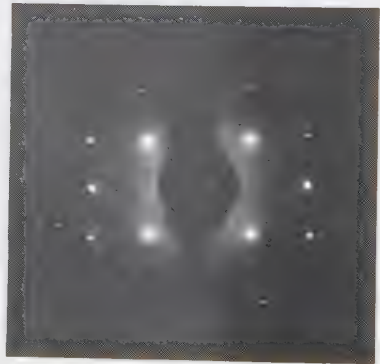
a



b



c



d

Abb.8 Beugungsbilder der sauberen Oberfläche ( $T=300K$ )  
 a = 50eV, b = 120eV, c = 130eV, d = 140eV

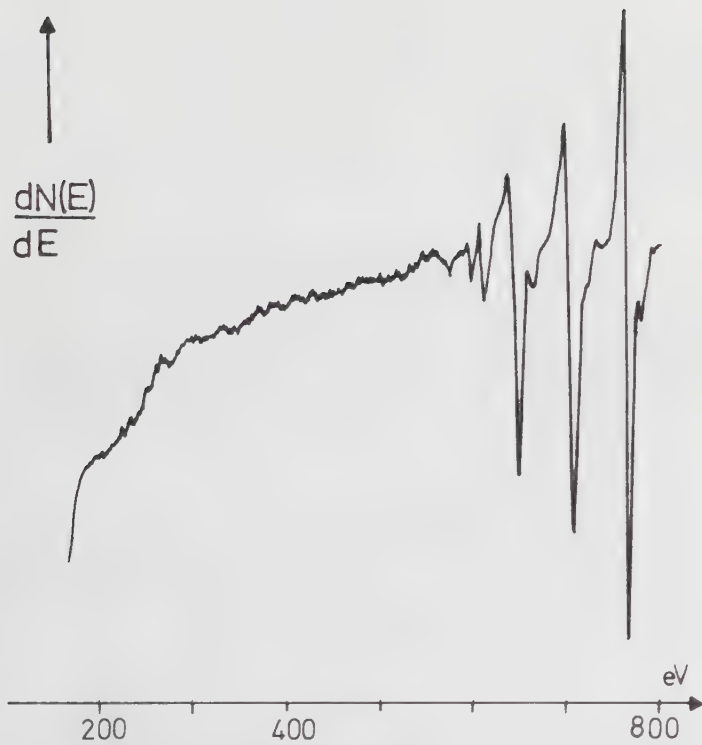


Abb. 9 AES-Spektrum der sauberen Co (11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche  
Primärenergie 1500eV, Primärstrahl 5 $\mu$ A

## 2.2 Ergebnisse der I/E-Messungen und dynamischen Rechnungen

Zum Vergleich mit dynamischen Rechnungen wurden sechs niedrig indizierte Strahlen  $[(0,2), (1,2), (1,1), (2,0), (2,1), (2,2)]$  in einem Energiebereich von 50eV - 240eV gemessen. Die Messungen wurden bei einer Kristalltemperatur von 600K durchgeführt. Dies war wegen der geringen Standzeit der sauberen Oberfläche bei Raumtemperatur nötig.

Die untere Grenze des Energiemeßbereiches ergibt sich aus apparativen Einflüssen, die unterhalb von 50eV zu größeren Unsicherheiten in der Bestimmung der Reflexintensitäten führen (Verfälschung des Einfallswinkels durch Magnetfelder, Verschlechterung der Kanoneneigenschaften, wie z.B. Verbreiterung des Strahls und merkliches Absinken der Primärstrahlintensität).

Die obere Grenze wird durch das vertretbare Maß an Rechenzeit für die theoretischen Kurven bestimmt, die etwa mit  $E^2$  zunimmt (bei höheren Energien werden mehr Strahlen und Streuphasen zur Rechnung benötigt).

Alle Strahlen wurden bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles gemessen. Um experimentelle Unsicherheiten zu eliminieren, wurden sämtliche Strahlen mehrmals gemessen. Die Reproduzierbarkeit dieser Messungen zeigen die Beispiele in Abb.10.

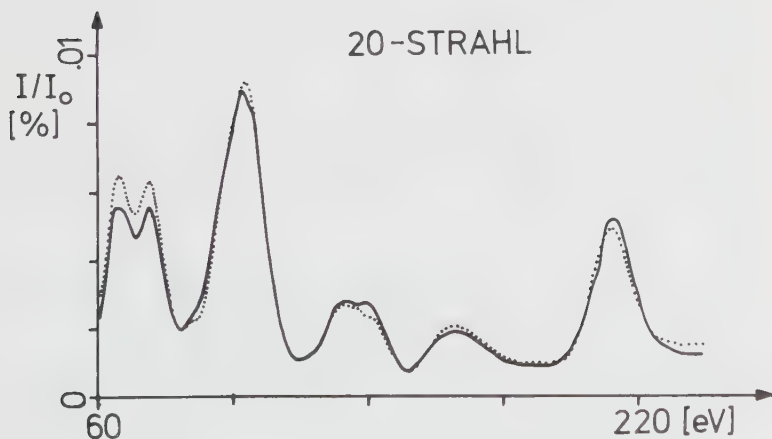
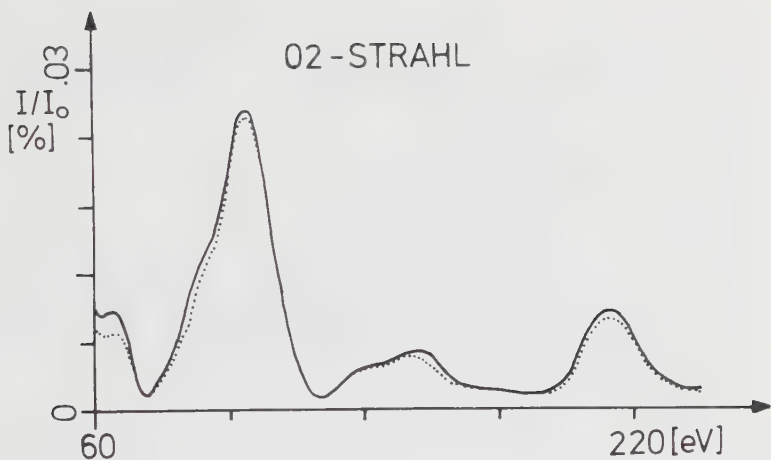


Abb.10 Reproduzierbarkeit der Meßkurven am Beispiel des (02)-Strahles und (20)-Strahles ( $T=600K$ ). Die beiden Meßkurven eines Strahls wurden im Abstand von mehreren Wochen aufgenommen.

Die dynamischen Rechnungen wurden mit einer von W.Moritz [7] für die Geometrie der Co (11 $\bar{2}$ 0) - Oberfläche modifizierten Version des Van Hove'schen "Layer-doubling"- Verfahrens durchgeführt [8].

Die Cobalt Streuphasen wurden freundlicherweise von M.A. Van Hove zur Verfügung gestellt.

Diesen liegt ein von Moruzzi durch eine selbstkonsistente Clusterrechnung bestimmtes Potential mit Hartree-Fock-Slater Austauschterm zugrunde [10]. Dieses Potential wurde bereits bei Rechnungen an der (0001)-Fläche von Cobalt mit gutem Erfolg verwendet [9].

Wegen der Streueigenschaften des Materials und im Falle der vorliegenden Fläche wohl in erster Linie wegen des geringen Schichtabstandes von 1.25Å mußten - um Divergenzen in der Rechnung zu vermeiden - bis zu 8 Streuphasen und bis zu 102 symmetrisch nicht äquivalente Strahlen verwendet werden.

Zur Vermeidung eines unvertretbar hohen Aufwandes an Rechenzeit, wurden daher nur vier Kontraktionswerte (0%, 5%, 10%, 15%) des ersten Netzebenenabstandes gerechnet.

Das optische Potential wurde energieunabhängig zu -5eV angesetzt. Als die Debye-Temperatur wurde für alle Schichten gleich, der Volumenwert von 385K eingegeben [11].

Das innere Potential, das über die im folgenden Abschnitt beschriebene r-Wert Analyse gewonnen wird, beträgt für alle Strahlen -11eV.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen im Vergleich zu den experimentellen I/E-Kurven sind in Abb.11 zu sehen.

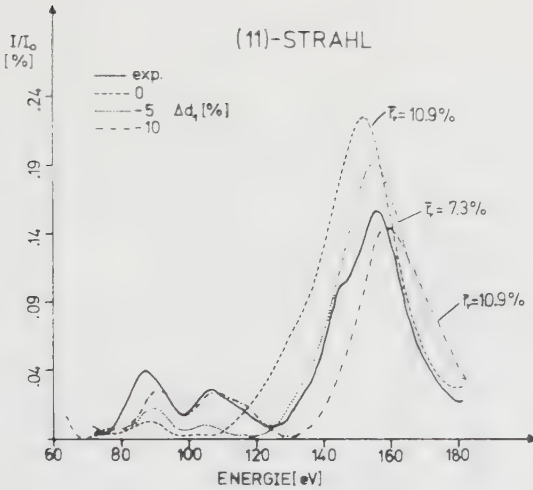


Abb.11a

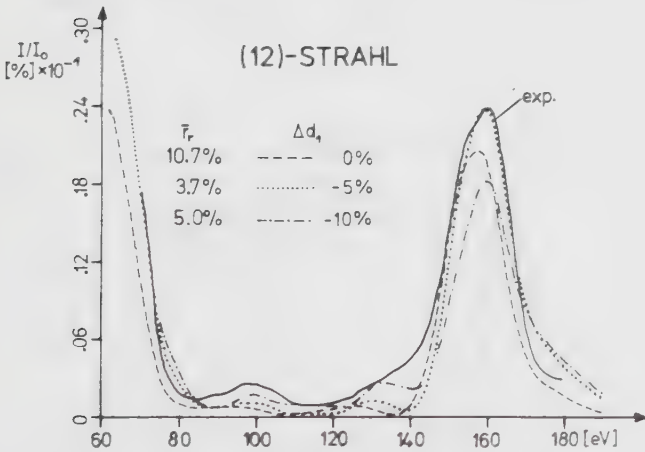


Abb.11a-c) I/E-Profile sechs symmetrisch nicht äquivalenter Strahlen. Vergleich der experimentellen (durchgezogene Linie) Kurve ( $T=600\text{K}$ ) mit drei theoretisch berechneten Kurven.  $\Delta d_1$  = Kontraktion des ersten Netzebenenabstandes,  $\bar{r}_r$  = gemittelter, reduzierter  $r$ -Wert.

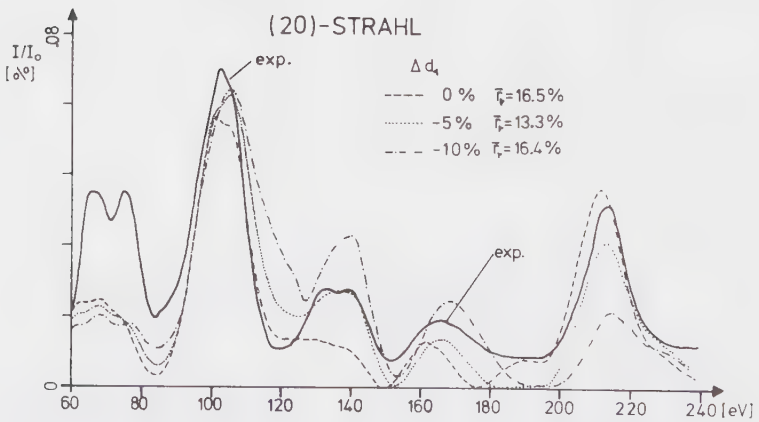
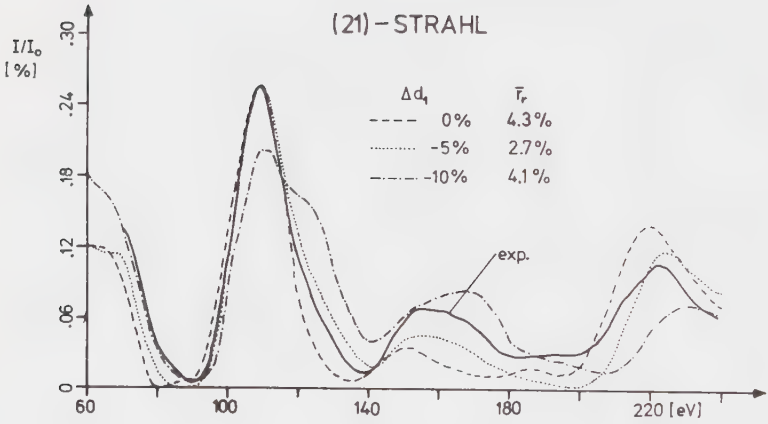


Abb.11b Erläuterung unter Abb.11a

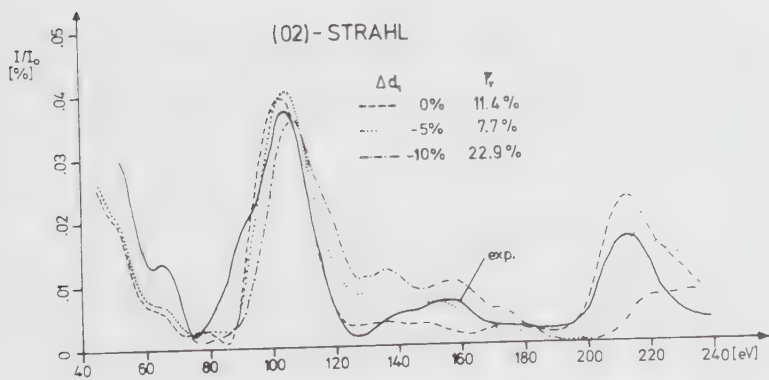
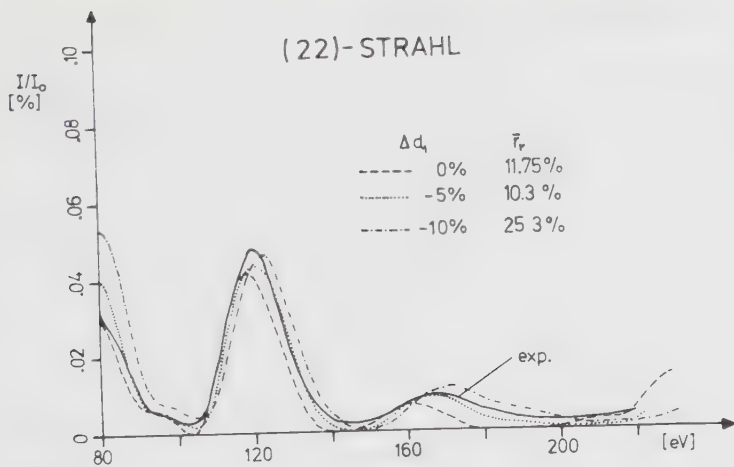


Abb.11c Erläuterung unter Abb.11a

## 2.3 Auswertung der Ergebnisse

Zum Vergleich der Meßkurven mit den dynamischen Rechnungen wird der von Zanazzi und Jona [12] vorgeschlagene "reliability-factor" verwendet.

Die Übereinstimmung der experimentellen Kurve mit der theoretischen wird dabei im wesentlichen durch einen Vergleich der ersten und zweiten Ableitungen festgestellt.

Für einen individuellen Strahl ist der r-Wert durch

$$r_i = \left[ \int_{E_{1,i}}^{E_{2,i}} \omega(E) \left| c_i I'_{i,cal} - I'_{i,obs} \right| dE \right] \left[ \int_{E_{1,i}}^{E_{2,i}} I_{i,obs} dE \right]^{-1}$$

gegeben, wobei die Intensität des i-ten Strahls zwischen den Energien  $E_{1i}$  und  $E_{2i}$  gemessen wurden.

$I'_{i,cal}$  und  $I'_{i,obs}$  sind die ersten Ableitungen der berechneten bzw. gemessenen I/E-Kurve des i-ten Strahles.

Die Gewichtsfunktion

$$\omega(E) = \left( \left| c_i I''_{i,cal} - I''_{i,obs} \right| \right) \left( \left| I'_{i,obs} \right| + \left| I'_{i,obs} \right| \right)^{-1}$$

betont die Extrema der beobachteten Kurve und Bereiche mit starker Krümmung.

Der Skalierungsfaktor

$$c_i = \left( \int_{E_{1,i}}^{E_{2,i}} I_{i,obs} dE \right) \left( \int_{E_{1,i}}^{E_{2,i}} I_{i,cal} dE \right)^{-1}$$

erlaubt eine willkürliche Intensitätsskala für die experimentelle Kurve zur Optimierung von  $r_i$ .

Wird ein Satz von n Strahlen in unterschiedlichen Energiebereichen  $E_i$  gemessen, so wird jeder individuelle  $r_i$ -Wert nochmals mit diesem  $E_i$  gewichtet.

Der reduzierte r-Wert ergibt sich dann zu

$$\bar{r}_r = \left[ \sum_i (r_r)_i \Delta E_i \right] \left[ \sum_i \Delta E_i \right]^{-1}$$

wobei  $(r_r)_i$  den reduzierten r-Wert darstellt, der durch

$$(r_r)_i = r_i / r_o, \quad r_o = 0.027$$

gegeben ist;  $r_o$  ist der r-Wert für statistische Übereinstimmung zweier Kurven.

Die Berechnung von  $\bar{r}_r$  erfolgt mit Hilfe eines Computerprogramms, wobei als Variable das innere Potential  $V_{or}$  und die Variation des ersten Netzebenenabstandes  $\Delta d_1$  eingehen. Das Ergebnis dieser Rechnungen zeigt Abb.12

Das Minimum in diesem zweidimensionalen Graphen ( $\bar{r}_r = \bar{r}_r(V_{or}, \Delta d_1)$ ) bestimmt das innere Potential und die Netzebenenvariation  $d_1$  bei denen sich die beste Übereinstimmung von Experiment und Theorie ergeben.

Die Lage diese Minimums ließe sich am besten durch die von Watson et al. [13] vorgeschlagene Konturenkarte

bestimmen. Da jedoch nur drei Werte für  $\Delta d_1$  vorliegen (Der Wert  $\Delta d_1 = -15\%$  konnte zur r-Wert Analyse nicht herangezogen werden, da bereits Divergenzen in den Rechnungen auftraten), ergeben sich erhebliche Unsicherheiten in der notwendigen Interpolation der Meßwerte. Dieses Verfahren konnte daher nicht angewandt werden.

Die Lage des gesuchten Minimums für  $\bar{r}_r$  muß daher durch geeignete Interpolation des in Abb.12 dargestellten Kurvenverlaufs gefunden werden. Hier wurde durch visuelle Abschätzung der mögliche Verlauf zweier "Talsohlen", die zu Minima für  $\bar{r}_r$  führen eingezeichnet.

Die zugehörigen Kontraktionswerte liegen bei  $\Delta d_1 = -5\%$ , für ein inneres Potential von  $-11\text{eV}$  bzw. bei  $\Delta d_1 = -3\%$ , für ein inneres Potential von  $-10.5\text{eV}$ .

Um die Spannweite der möglichen Kontraktionswerte zuverlässiger eingrenzen zu können, als es durch diese visuelle Abschätzung möglich ist, wurde versucht  $d_1$  aus den reduzierten r-Werten des gemessenen Strahlensatzes für verschiedene Werte des inneren Potentials zu bestimmen (eine auch von Watson et al. angewandte Methode [13]).

Für den Mittelwert  $\overline{\Delta d}_1$  gilt

$$\overline{\Delta d}_1 = \left( \sum_i \Delta E_i \Delta d_{1,\min}^i \right) \left( \sum_i \Delta E_i \right)^{-1}$$

dabei ist  $d_{1,\min}$  die aus dem r-Wert Minimum für den i-ten Strahl bestimmte Kontraktion des ersten Netzebenenabstandes. Schließt man eine Korrelation der Streuung dieser Werte aus, so läßt sich eine Standardabweichung über

$$\sigma = \left[ \sum_i \Delta E_i (\Delta d_{1,\min}^i - \overline{\Delta d}_1)^2 \right] \left[ (n-1) \sum_i \Delta E_i \right]^{-1}$$

definieren. Mit einer Wahrscheinlichkeit von  $p = 0,95$  gilt dann:

$$\Delta d_1 = \overline{\Delta d}_1 \pm 2\sigma$$

Die Auswertung wurde mit sechs verschiedenen Werten des inneren Potentials durchgeführt. Die Kurvenscharen für den kleinsten (-13eV) und den größten (-9eV) verwendeten Wert von  $V_{\text{or}}$  zeigt Abb.13

Trägt man die so erhaltenen Mittelwerte der Netzebenenvariation  $\Delta d_1$  gegen  $\bar{r}_r$  auf, ergibt sich der in Abb.14a dargestellte Kurvenverlauf (der Parameter  $V_{\text{or}}$  ist dabei freigegeben).

Der Verlauf des inneren Potentials  $V_{\text{or}}$  in Abhängigkeit von  $\Delta d_1$  ist der Abb.14b zu entnehmen.

Die Interpolation dieser beiden Graphen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen führt zu folgendem Ergebnis:

$$\Delta d_1 = -4.5\% \pm 1.6\%$$

$$V_{\text{or}} = -11\text{eV} \pm 1.5\text{eV}$$

Der erste Netzebenenabstand beträgt demzufolge

$$d_1 = (1.194 \pm 0.020)\text{\AA}$$

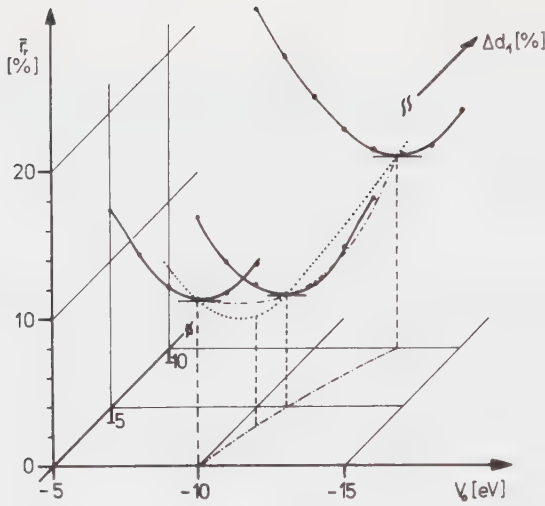


Abb.12 Verlauf des reduzierten r-Wertes  $\bar{r}_r$  in Abhängigkeit vom inneren Potential  $V_o$  und der Kontraktion  $\Delta d_1$  des ersten Netzebenenabstandes.

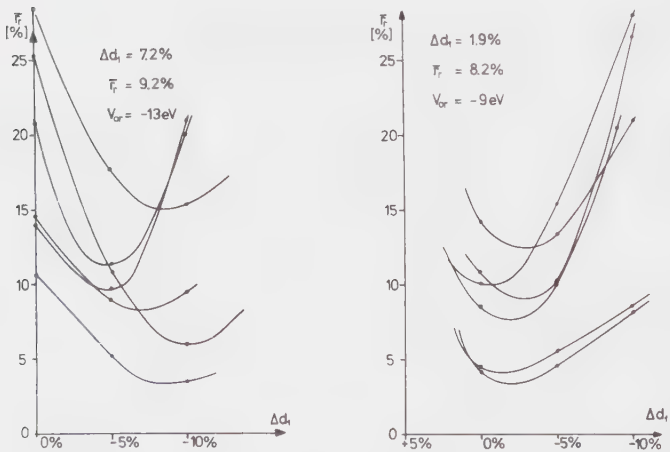
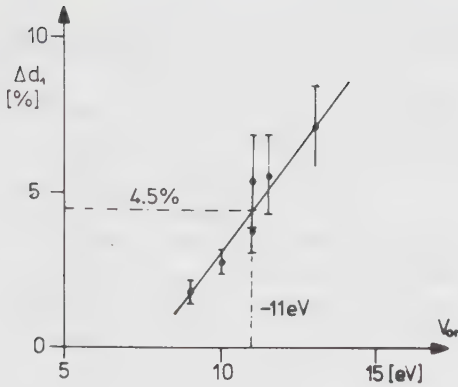
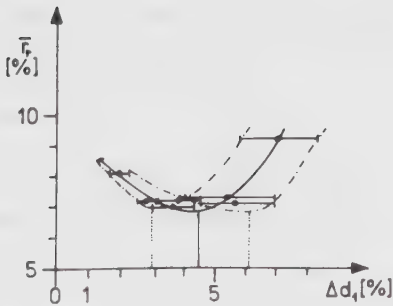


Abb.13 Bestimmung von  $\Delta d_1$  aus den Minima von  $\bar{r}_r$  für einen gemessenen Strahlensatz, bei zwei verschiedenen Werten des inneren Potentials  $V_{or}$ .



14a



14b

Abb.14a Bestimmung des inneren Potentials für  $\Delta d_1 = -4,5\%$ . Die Größe der Fehlerbalken entspricht der Fehlerbreite von  $\Delta d_1$ , das sich aus dem Minimum des reduzierten r-Wertes ergibt (s.Abb.13).

Abb.14b Bestimmung von  $\Delta d_1$  aus dem Minimum des reduzierten r-Wertes  $\bar{r}_r$  (die Werte für  $\Delta d_1$  mit ihren Fehlerbreiten wurden aus den Kurven der Abb.13 bestimmt).

## 2.4 Diskussion der Ergebnisse

### 2.4.1 Bemerkungen zur Genauigkeit des Ergebnisses

Die zur Ermittlung von  $\overline{\Delta d_1}$  vorgenommene Interpolation der Meßpunkte (s. Beispiele in Abb.13) ist natürlich einer gewissen Willkür unterworfen.

Ein Vergleich mit entsprechenden Kurven anderer Autoren [13,17,12], bei denen die Stützpunkte für  $d_1$  dichter gelegt werden konnten, zeigt jedoch generell die Berechtigung einer Interpolation durch parabolische Kurven.

Da sich aus dem Verlauf von  $\bar{r}_r(V_{or}, \Delta d_1)$  ein Gang des inneren Potentials zu kleineren Werten für kleinere Kontraktionen (und umgekehrt) abzeichnet (vgl. Abb.12), wurden zur Erhöhung der Objektivität der Auswertung extreme Kurvenformen angenommen, die einmal kleine Werte für  $\Delta d_1$  (bei -9eV) und einmal große Werte für  $\Delta d_1$  (bei -13eV) betonen. Für den Wert  $V_{or} = -11\text{eV}$  wurden zwei Sätze von Kurven, deren Schwerpunkte wiederum bei kleinen bzw. großen  $\Delta d_1$ , liegen zur Auswertung herangezogen.

Die so ermittelte Fehlerbreite kann daher mit guter Berechtigung die maximale Spannweite der möglichen Kontraktionswerte für einen Satz von Meßkurven und einen Satz dynamischer Parameter angesehen werden.

Nicht berücksichtigt wurden die Fehler, die sich durch die Auswertung verschiedener Messungen ergeben.

Die gute Reproduzierbarkeit der Messungen (s.Abb.10) läßt jedoch nur unwesentlich größere Fehlerbreiten erwarten.

Ebensowenig wurde eine systematische Variation dynamischer Parameter in der Rechnung vorgenommen. Nach allen Erfahrungen ist dadurch eine Steigerung der im vorliegenden Fall gefundenen Genauigkeit nicht zu erwarten, so daß der erforderliche gewaltige Rechenaufwand nicht gerechtfertigt erschien.

Allerdings könnte dadurch sogar eine Vergrößerung der Fehlerbreiten eintreten. Deshalb soll im folgenden Abschnitt der Einfluß der dynamischen Parameter auf das gefundene Ergebnis kurz diskutiert werden.

#### 2.4.2 Einfluß der dynamischen Parameter

**Streupotential:** Den deutlichsten Einfluß auf das Verhalten der I/E-Kurven hat bekanntlich das Austauschpotential. Der im vorliegenden Fall verwendete Slater-Austauschterm zeigte bereits für Nickel [15,16], das in seinen atomaren Streueigenschaften keine großen Unterschiede zu Cobalt erwarten läßt, die beste Übereinstimmung mit dem Experiment.

Es ist also zu erwarten, daß eine Variation der Streuphasen, abgeleitet aus verschiedenen Streupotentialen, den gefundenen Wert für  $\Delta_1$  nicht aus den angegebenen Fehlergrenzen drängt.

**I n n e r e s P o t e n t i a l:** Eine mögliche Energieabhängigkeit desselben wurde nicht berücksichtigt. Da eine Abnahme zu höheren Energien hin angenommen wird, muß ein zu hoch angesetztes (konstantes) inneres Potential zwangsläufig bei Werten höherer Kontraktion zu einer besseren Übereinstimmung der Peaklagen im I/E-Spektrum führen (größere Kontraktionswerte führen zu einer zunehmenden Verschiebung der Peaklagen zu höheren Energien, die mit wachsender Energie zunimmt). Eine analoge Argumentation gilt in umgekehrter Richtung. Möglicherweise erklärt sich hierdurch das Fehlen eines ausgeprägten r-Wert Minimums (s.z.B. Abb.20 und Abb.22), das die notwendige Interpolation sehr erschwert. Die visuelle Durchsicht der I/E-Kurven auf diesen Effekt hin, zeigt jedoch, daß der ermittelte Kontraktionswert dadurch nicht beeinträchtigt sondern eher erhärtet wird.

**O p t i s c h e s P o t e n t i a l:** Auch dessen Energieabhängigkeit wurde nicht in der Rechnung berücksichtigt. Wie die Untersuchungen an Nickel [15,16] zeigen, ergeben sich nur unwesentliche Änderungen, die zu einer geringfügig stärkeren Dämpfung der Intensitäten bei höheren Energien führen.

**D e b y e - T e m p e r a t u r:** Obwohl die Debye-Temperatur nur eine grobe Näherung darstellt (s.Kap.II.1.1), ist sie zum derzeitigen Stand der Theorie das einzige Mittel Gitterschwingungen eines Kristalls in die LEED-Theorie einzubauen. Oftmals wird hier für die erste Schicht eine niedrigere Debye-Temperatur (als die des Volumens) eingesetzt, um die vermutete größere Schwingungsamplitude der Oberflächenatome zu berücksichtigen.

Allerdings werden dadurch keine oder nur geringfügige Verbesserungen erzielt, so daß durch die Verwendung der Debye-Temperatur des Volumens für alle Schichten, keine wesentliche Beeinträchtigung des Ergebnisses entsteht.

## 2.5 Physikalische Plausibilität der gefundenen Kontraktion

Da keine LEED-Untersuchungen an der  $\text{Co}(11\bar{2}0)$ -Fläche existieren, ist ein direkter Vergleich mit Messungen anderer Autoren nicht möglich. Ebenso wenig konnten irgendwelche LEED-Strukturuntersuchungen an einer  $(11\bar{2}0)$ -Fläche eines anderen hcp-Materials ausfindig gemacht werden, so daß auch in dieser Hinsicht keine Aussagen getroffen werden können. So bleibt lediglich der Vergleich mit Strukturuntersuchungen an  $(110)$ -Flächen von fcc-Metallen, die eine ähnliche Schichtanordnung senkrecht zur Oberfläche aufweisen. Zusätzlich werden hier jedem Oberflächenatom, wie im Falle der  $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche von Cobalt, fünf nächste Nachbarn entzogen.

Unter dem plausiblen Gesichtspunkt, daß die Kontraktion der ersten Lage um so größer sein muß, je mehr nächste (bzw. übernächste) Nachbarn einem Oberflächenatom fehlen [2], sollten die Kontraktionswerte für  $(110)$ -fcc und  $(110)$ -hcp vergleichbare Werte annehmen (für vergleichbare Metalle).

Die für Ni(110) gefundenen Kontraktionswerte [87] von 3% - 5% vergleichen sich gut mit dem für Co(11 $\bar{2}$ 0) ermittelten Wert.

Dieser sollte größer sein als die Kontraktion einer (0001)-hcp Oberfläche, wo nur drei nächste Nachbarn fehlen.

Das gefundene Ergebnis paßt daher gut zur Strukturuntersuchung an der Co(0001)-Oberfläche [9], wo innerhalb der Fehlergrenzen ( $\pm$  2%) keine Kontraktion festgestellt werden konnte.

### 3. Adsorption von Kohlenmonoxid auf Co(11 $\bar{2}$ 0)

#### 3.1 Modellvorstellungen über die Adsorption von CO auf Metalloberflächen

Die Chemie und Kinetik der CO-Adsorption auf Metalloberflächen weist eine große Vielfalt von Erscheinungsformen auf und gehört wohl zu den am meisten untersuchten Metall-Adsorbatsystemen (Übersichtsartikel s. [22,24,25]).

Theoretische Überlegungen von Blyholder[64] besagen, daß die Bindung des Moleküls auf dem Substrat durch einen Elektronenaustausch ("Donor-Acceptor-Mechanismus") zwischen den d-Elektronen des Metalls und geeigneten Molekülorbitalen erfolgt. Die möglichen Bindungskonfigurationen, die sich aus diesem Konstruktionsprinzip ableiten lassen, sind Gegenstand zahlreicher theoretischer Untersuchungen[23,48,65,66,67].

Vielfach untersucht, theoretisch wie experimentell, wurden eine Reihe von Übergangsmetallen, da viele von ihnen als aktive Katalysatoren in der Kohlenwasserstoffsynthese bekannt sind (z.B. Fe, Ni, Ru).

Umfangreiche experimentelle Ergebnisse liegen über Ni[34,36,52], Pd[29,54,68], Pt[30,31] und W[26,45,46,50,55,32] vor. Daneben gibt es Untersuchungen an Mo[27], Ir[56], Rh[69] und Re[70], sowie an Ru, das als einer der aktivsten Katalysatoren in der Fischer-Tropsch-Synthese bekannt ist[57,58].

Ergebnisse über die CO-Adsorption an Cobaltoberflächen existieren erst seit jüngster Zeit[41,42,43].

CO kann in einer ganzen Reihe energetisch verschiedener Bindungszustände auf der Oberfläche existieren.

Diese lassen sich einmal in Zustände klassifizieren, in denen das Gas in seinem Molekülzustand gebunden ist und zum anderen in solche, wo der Molekülcharakter bereits mehr oder weniger zerstört ist.

Letztere werden oft als dissoziierte Zustände bezeichnet, da hier eine Elongation oder Verbiegung der CO-Bindung, wenn nicht sogar ein vollständiges Aufbrechen der Bindung vermutet wird.

All diese Zustände tragen Bezeichnungen, die mehr historischer Natur sind und wohl in erster Linie aus den umfangreichen Untersuchungen an Wolframoberflächen herühren. Für die molekularen Zustände findet man Bezeichnungen wie  $\alpha$ -CO,  $\gamma$ -CO und "virgin"-CO, wobei eine weitere Klassifizierung in Unterzustände stattfindet ( $\alpha_1$ -CO,  $\alpha_2$ -CO). Die stark gebundenen oder bereits dissoziierten Zustände tragen i.a. die Bezeichnungen  $\beta$ -CO (Subzustände  $\beta_1$ -CO,  $\beta_2$ -CO).

Abhängig vom gewählten Material, der kristallographischen Fläche und den Adsorptionsbedingungen, wie z.B. CO-Partialdruck und -Dosis bzw. Bedeckungsgrad offenbart sich nun eine vielfältige Bindungschemie (und Adsorptionskinetik).

Generell beobachtet man dabei, daß bei gewissen Adsorptionsbedingungen oft mehrere Bindungszustände gleichzeitig (auf einer Fläche) besetzt sind.

Veränderung experimenteller Parameter, wie z.B. weitere CO-Adsorption, Heizen des Kristalls oder Bestrahlung mit Elektronen, führt zu einer Veränderung in den Besetzungsdichten dieser Zustände oder zum Auftreten neuer Zustände bzw. zur Konversion von Zuständen.

So folgt z.B. auf die dissoziative Adsorption auf W(110) weitere Adsorption in einen molekularen Zustand. Ein Teil des bei Raumtemperatur molekular adsorbierten CO auf Ni wird durch Heizen in einen  $\beta$ -Zustand überführt

Trotz seiner hohen Bindungsenergie (177 kcal/Mol) adsorbiert CO bei Raumtemperatur auf einigen Metalloberflächen unter Dissoziation. Dies gilt z.B. für W(110), wo jedoch auf die dissoziative Adsorption weitere Adsorption in einen molekularen Zustand erfolgt [26].

Auch auf Mo(100) scheint dissoziative Adsorption, oder zumindest ein  $\beta$ -Zustand mit stark dissoziativem Charakter vorzuliegen. Jedoch existieren hier widersprüchliche Ergebnisse [27,28].

CO-Adsorption auf Pd, Pt und Ni hingegen findet bei Raumtemperatur auf den niedrig indizierten Flächen dieser Metalle [ (111), (110), (100) ] ausschließlich in molekulare Zustände statt.

Heizen der molekularen Zustände führt entweder zu deren

vollständiger Desorption, so daß die CO-Adsorption als reversibel bezeichnet werden kann, wie z.B. im Falle von Pd und Pt [29,30,31], oder es tritt eine thermische Konversion der Zustände ein. So wird auf W und Ni ein Teil des molekularen CO durch Heizen dissoziiert.

Die Adsorption in molekulare Zustände ist bei niedrigen Bedeckungen ( $\theta \lesssim 0.5$ ) meistens mit gut geordneten Überstrukturen verbunden[60,61]. Die beobachteten Strukturen sind oftmals sehr bedeckungsabhängig (z.B. CO auf Ni(111), 59].

Bei hohen Bedeckungen ( $\theta \gtrsim 0.5$ ) zeigt sich eine Tendenz des CO-Adsorbats zur Ausbildung einer hexagonal dichten Packung, die durch die Symmetrie der Unterlage leichte Verzerrungen erfahren kann. In diesem Bedeckungsbereich bilden sich auch die sogenannten Kompressionsstrukturen aus, die sich im Beugungsbild durch eine beginnende Aufspaltung der Adsorbatreflexe anzeigen (das Adsorbatgitter wird inkommensurabel).

Ein weiterer Gegenstand von Untersuchungen ist die Orientierung der Molekülachse zur Oberfläche. Als gesichert darf dabei gelten, daß molekulares CO in allen Fällen mit dem Kohlenstoffende an das Substrat gebunden wird. Die Molekülachse ist dabei senkrecht oder leicht geneigt zur Oberflächennormale ausgerichtet.

Ersteres gilt z.B. für die Adsorption auf den niedrig indizierten Ni-Oberflächen [59,34,62], während es Anzeichen gibt, daß CO auf W(100) mit leicht schräger

Molekülachse adsorbiert wird [63].

Bei den dissoziativen  $\beta$ -Zuständen nimmt man an, daß - soweit noch von einem Bindungscharakter zwischen C und O gesprochen werden kann - das Molekül sowohl durch den Kohlenstoff als auch durch den Sauerstoff an der Oberfläche gebunden ist[51].

Bei allen Untersuchungen von CO/Metall-Systemen, wo Elektronen zur Analyse eingesetzt werden (LEED; AES; EELS usw.), taucht das Problem der Zersetzung des CO-Moleküls durch den Elektronenstrahl auf. Von einer Dissoziation des CO-Moleküls durch den Elektronenstrahl wurde bereits vor einiger Zeit von verschiedenen Autoren [39,40] auf Metallen der Platingruppe berichtet. Kohlenmonoxid, adsorbiert auf Ni(110), wird rasch durch den Elektronenstrahl dissoziiert[37], wobei es bei gleichzeitiger Adsorption und Bestrahlung zu einem massiven Kohlenstoffaufbau innerhalb des vom Elektronenstrahl getroffenen Gebietes kommt[38]. Ein ähnlicher Effekt wird auch von CO/Pt(111) berichtet[40].

### 3.2 Ergebnisse der Adsorptionsexperimente auf $\text{Co}(11\bar{2}0)$

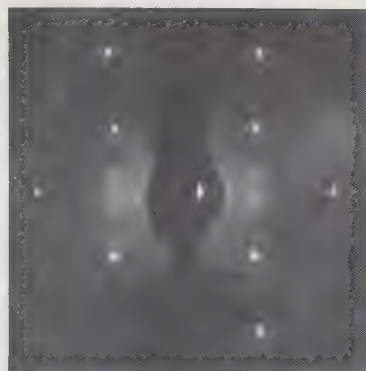
#### 3.2.1 Strukturelle Erscheinungen

Nach der Adsorption von Kohlenmonoxid (bei  $T \approx 320\text{K} \pm 10\text{K}$ ) auf die saubere Oberfläche, wurde das Beugungsbild kontrolliert. Bei den üblichen LEED-Energien und -Intensitäten ( $E_p \approx 40\text{eV} - 150\text{eV}$ ,  $I_p \approx 0.3\mu\text{A}$ ) beobachtet man dabei deutliche Veränderungen im Beugungsbild in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer. Nach längerer Bestrahlung ( $t \approx 45\text{min}$ ) stellen sich stabile Beugungsbilder ein, die mit der CO-Anfangsbedeckung korreliert sind.

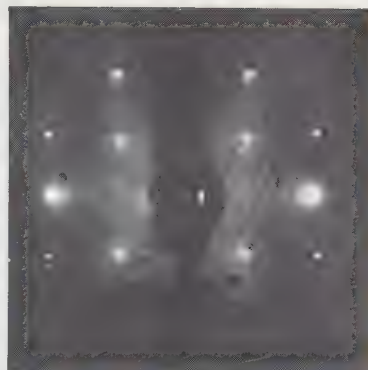
Eine CO-Dosis von 0.4L und darauf folgende Bestrahlung führt zu der in Abb.24 gezeigten Serie von LEED-Bildern, wobei sich die ersten Zusatzreflexe nach ca. 1min andeuten. Unmittelbar nach Anschalten des Elektronenstrahls ist im Beugungsbild nur die Grundgitterstruktur und ein deutlich erhöhter diffuser Untergrund zu erkennen.

Die nach längerer Bestrahlungsdauer erhaltenen Reflexbilder (s. Abb.24e,f), ändern sich durch weitere Adsorptions- und Bestrahlungszyklen nicht mehr wesentlich. Es ist dadurch lediglich eine Verschlechterung der Qualität des Beugungsbildes festzustellen (erhöhter diffuser Untergrund, Reflexe werden unschärfer).

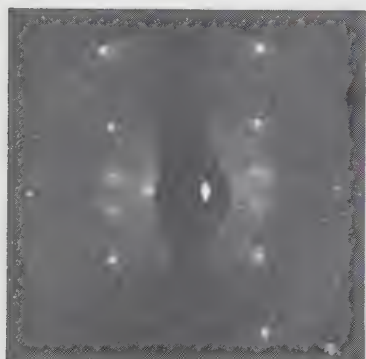
Zur Kontrolle der CO-Bedeckung wurden während der Bestrahlung AES-Spektren aufgenommen. Das erste AES-Spektrum



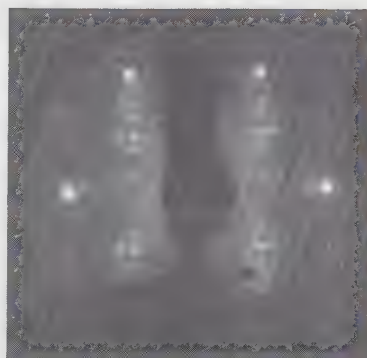
a 80eV



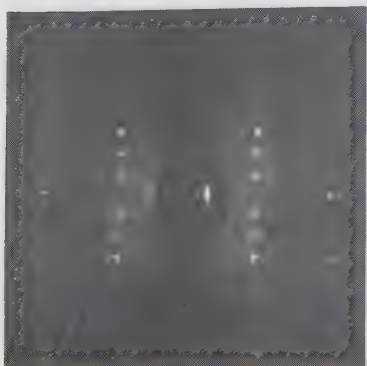
b 108eV



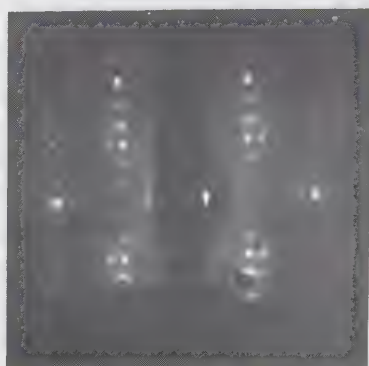
c 80eV



d 100eV



e 80eV



f 100eV

Abb.24a-f Beugungsbild bei zunehmender Bestrahlungsdauer des CO-Adsorbats (Dosis 0.4L).

wurde unmittelbar nach Ausbildung der ersten, schwachen und sehr diffusen Zusatzreflexe aufgenommen, zwei weitere Spektren nach Stabilisierung des Beugungsbildes bzw. nach längerer Bestrahlungsdauer (ca. 1h) bei Restgasatmosphäre ( $P_{\text{tot}} \lesssim 2 \cdot 10^{-10}$  Torr).

Trägt man die Peakhöhenverhältnisse der Kohlenstoff 272eV-Linie und der Sauerstoff 510eV-Linie zur Cobalt 775eV-Linie gegen die Bestrahlungsdauer auf, so ergibt sich das in Abb.25 gezeigte Verhalten.

Die in Abb.24e,f gezeigten Beugungsbilder sind praktisch über den ganzen Kristall zu beobachten. Wird jedoch der eben beschriebene Versuch ohne jegliche AES-Kontrolle durchgeführt, so erhält man an den bestrahlten Stellen der Oberfläche identische strukturelle Ergebnisse. An den nicht bestrahlten Stellen beobachtet man jedoch ein System diffuser Streaks, wie in Abb.26 zu sehen ist.

Bestrahlung der Oberfläche in CO-Atmosphäre ( $P_{\text{CO}} \approx 2 \cdot 10^{-9}$  Torr,  $t \approx 3$ min) führt wiederum zu dem schon bekannten Reflexbild (s. Abb.24), das im folgenden als Satellitenbild bezeichnet wird.

Zum Unterschied zu den vorhergehenden Versuchen entwickelt sich die Adsorbatstruktur hier wesentlich schneller, jedoch in minderer Qualität und wird bei anhaltender Bestrahlung in CO-Atmosphäre immer undeutlicher, bis hin zum völligen Verschwinden. Außerhalb des bestrahlten Gebietes ist das typische Satellitenbild aber noch deutlich zu erkennen.

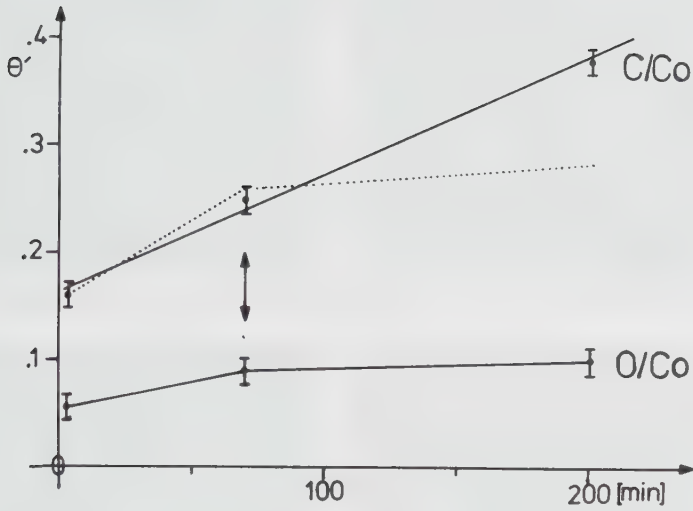
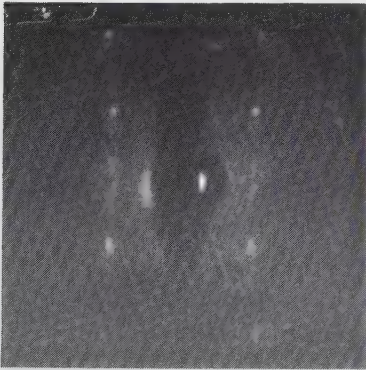
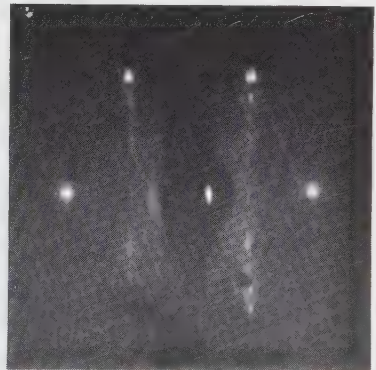


Abb.25 Entwicklung der C und O-Bedeckung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer  $t$  (Ausgangsdosis 0.4L, s.a. Abb.24).



75eV



107eV

Abb.26 Struktur nach CO-Adsorption an nicht bestrahlten Stellen der Oberfläche

Ausgehend von einer Dosis von 1L und anschließender Bestrahlung, wird die in Abb.28 gezeigte Serie von Beugungsbildern, wiederum in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer beobachtet. Selbst nach einer Bestrahlungsdauer von 40min (s. Abb.28d) sind die typischen Satellitenreflexe hier nur andeutungsweise ausgeprägt.

Erst nach weiteren Adsorptions- und Bestrahlungszyklen bilden diese sich wieder aus, jedoch in merklich schlechterer Qualität als z.B. bei der in Abb.24 gezeigten Serie. Eine AES-Kontrolle am Ende der Versuche ergibt relative Peakhöhenverhältnisse von  $C/Co \approx 0.27$  und  $O/Co \approx 0.09$ .

In einem weiteren Experiment wurde die Oberfläche nach einer CO-Dosis von ca. 2L bestrahlt. Die entsprechenden Beugungsbilder finden sich in Abb.29. Es wird deutlich, daß nun die diffusen Streaks sehr ausgeprägt erscheinen und das Satellitenbild fast völlig verdrängen.

Auch hier läßt sich durch weitere CO-Dosierung und -Bestrahlung eine Änderung des Beugungsbildes in Richtung der typischen Satellitenstruktur erreichen. Jedoch ist diese nur noch sehr dürftig ausgeprägt. In den unbestrahlten(bzw. nur kurz bestrahlten) Gebieten der Oberfläche findet man eine Mischung der Reflex-



a 90eV, 0'



b 80eV, 20'



c 90eV, 3'



d 90eV, 40'



e 100eV

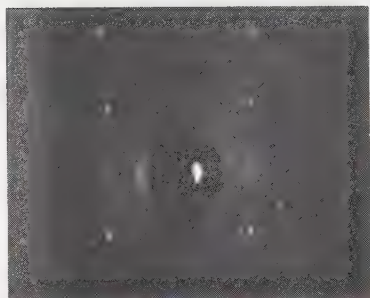


f 90eV, 30'

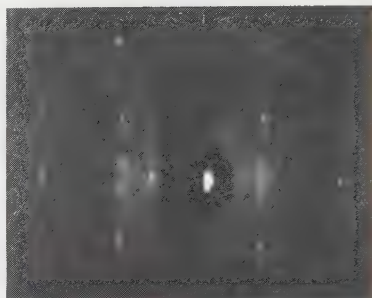
Abb. 28a-d) strukturelle Entwicklung durch Bestrahlung nach 1L CO-Dosis

e) nach weiteren 1.5L, unmittelbar nach Dosierung

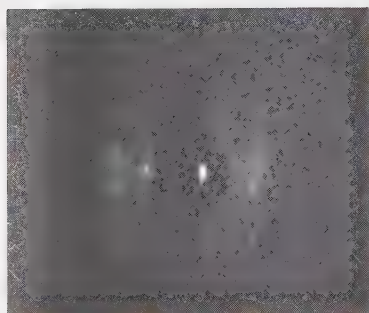
f) nach weiteren 1.5L und ca. 30' Bestrahlung



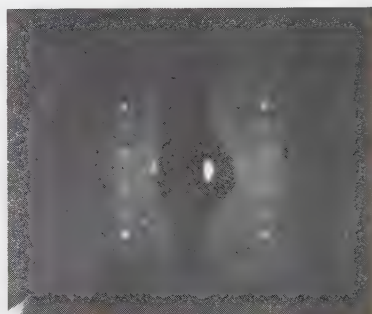
a 80eV, 0'



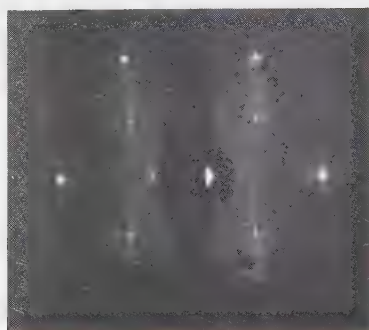
b 80eV, 10'



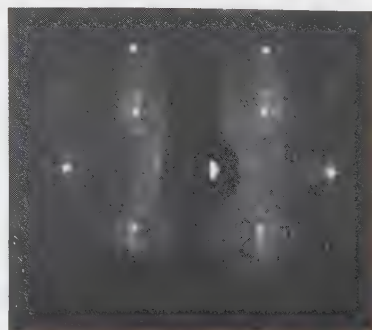
c 80eV, +5L



d 80eV, +12L



e 100eV, +5L



f 100eV, +12L

Abb.29 wie Abb.28, jedoch nach 2L Dosis und weiterer Adsorption und Bestrahlung

Beugungsbilder c-f unmittelbar nach Bestrahlung

bilder, d.h. man beobachtet sowohl das System diffuser Streaks als auch Züge des Satellitenbildes, ähnlich wie in Abb.29d an der bestrahlten Stelle.

Eine AES-Kontrolle am Ende der Versuche ergibt in den bestrahlten Bereichen relative Peakhöhenverhältnisse von 0.30 für C/Co und 0.08 für O/Co.

### 3.2.2 AES-Ergebnisse

Die relativen Peakhöhenverhältnisse C/Co und O/Co als Funktion der CO-Dosis sind aus Abb.30 ersichtlich. Diese Werte ergeben sich, wenn nach jeder CO-Dosierung der Gaseinlaß gestoppt wird und anschließend, wieder unter UHV-Bedingungen, eine AES-Bedeckungskontrolle stattfindet.

Die LEED-Kontrolle am Ende der Prozedur zeigt, daß sich wiederum die schon bekannte Satellitenstruktur, wenn auch nur mäßig gut ausgeprägt, einstellt. Die Sättigungsbedeckung liegt bei  $C/Co \approx 0.28$  und  $O/Co \approx 0.11$ .

Bei längerer Bestrahlung der sauberen Oberfläche, unter AES-Bedingungen und in CO-Atmosphäre ( $p_{CO} = 5 \cdot 10^{-9}$

bis  $10^{-7}$  Torr) ergibt sich der in Abb.31 dargestellte Verlauf der Kohlenstoffbedeckung(wiederum ausgedrückt als relatives AES-Peakhöhenverhältnis).

Die Sauerstoffbedeckung steigt bis zu einer Dosis von ca. 0.8L auf einen Wert von  $O/Co = 0.10$  an und bleibt von da an konstant.

Außerhalb des bestrahlten Gebietes findet man am Ende dieser Prozedur eine deutlich niedrigere Kohlenstoffbedeckung( $C/Co = 0.4$ ) bei überall gleicher Sauerstoffbedeckung( $O/Co = 0.10$ ).

Die Untersuchung der Struktur des AES-Kohlenstoffspektrums nach der Adsorption von CO, liefert ein aus drei charakteristischen Peaks bestehendes Spektrums.

Diese Form des Kohlenstoffspektrums tritt bereits nach der ersten AES-Kontrolle unmittelbar nach der Adsorption deutlich hervor. Während längerer Bestrahlung erhöhen sich lediglich die Intensitäten der C-Peaks, während die Form des AES-Spektrums, abgesehen von statistischen Schwankungen, unverändert bleibt.

Dieses Verhalten wird aus Abb.32 deutlich.

Es wurde auch versucht, Veränderungen bzw. Charakteristika in der Struktur des Sauerstoff AES-Spektrums nachzuprüfen. Jedoch sind wegen des ungünstigen Signal-Rausch Verhältnisses keine zuverlässigen Aussagen möglich.

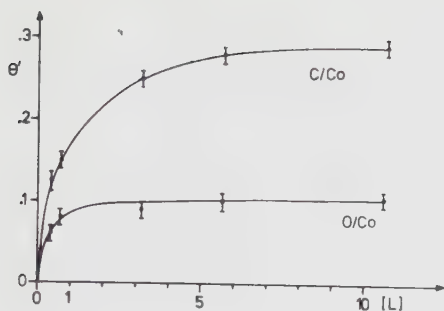


Abb.30 relative Peak-  
höhenverhältnisse bei  
CO-Adsorption

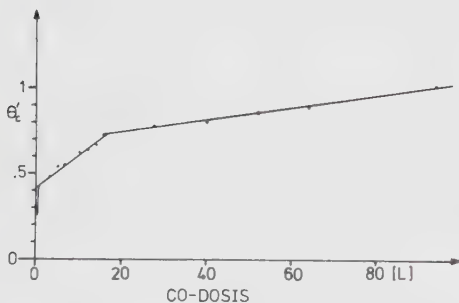


Abb.31 "stimulierte"  
Adsorption von Kohlen-  
stoff

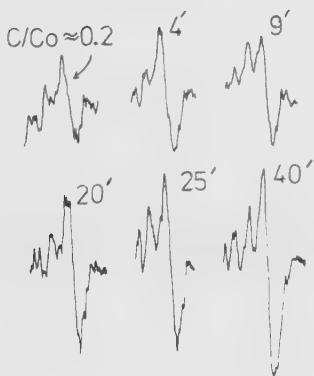


Abb.32 Verhalten der C-AES Li-  
nien nach CO-Adsorption und  
folgende Bestrahlung

### 3.2.3 Ergebnisse von Heizexperimenten

Nach dem Heizen einer Adsorbatschicht ( $T = 470\text{K}$  bis  $570\text{K}$ ), die durch verschiedene CO-Dosierung (5L - 12L) erzeugt wurde, aber keiner Bestrahlung durch Elektronen ausgesetzt war, findet man im Auger-Spektrum nur noch eine geringe Restbedeckung an Kohlenstoff ( $C/Co \lesssim 0.04$ ).

In Heizexperimenten, die mit einer adsorbierten und bestrahlten CO-Schicht durchgeführt wurden, sollte der Einfluß der Heizgeschwindigkeit und Temperatur, bis zu der geheizt wird, untersucht werden.

Die Auswirkungen unterschiedlicher Bestrahlungsstärke und Bestrahlungsdauer des CO-Adsorbats vor dem Heizen wurden nicht systematisch überprüft.

Ausgangspunkt war die in Abb.24 gezeigte typische Satellitenstruktur.

Sämtliche Heizzyklen wurden unter ständiger LEED-Kontrolle und gelegentlicher AES-Kontrolle vorgenommen, so daß ein Einfluß des Elektronenstrahls auf die Heizergebnisse nicht auszuschließen ist.

Die Resultate der Heizexperimente lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Generell wird im AES das Verschwinden des Sauerstoff-peaks unter allen Heizbedingungen beobachtet, während der Kohlenstoffpeak, in Abhängigkeit von diesen, variable Höhen zeigt.

Der Aufbau von Kohlenstoff durch Heizen ist in allen Fällen mit der Ausbildung einer gut geordneten 5x2-Überstruktur verbunden.

Die Ergebnisse für unterschiedliche Heizgeschwindigkeiten und -Temperaturen sind im einzelnen folgende:

i) langsames Heizen ( $dT/dt \approx 0.1K/s - 0.3K/s$ ) bis zu Temperaturen von ca. 500K führt zu keiner Veränderung in der Kohlenstoffbedeckung, während die Sauerstoffbedeckung langsam abnimmt.

ii) Heizgeschwindigkeiten von 1K/s-2K/s lassen nur noch eine Restbedeckung an Kohlenstoff von  $C/Co_0 = 0.05$  erkennen.

Die Ausgangsbedeckungen betrugen dabei  $C/Co = 0.25$  und  $O/Co = 0.10$ .

iii) mittlere Heizgeschwindigkeiten von 0.5K/s - 1K/s bis  $T \approx 540K$  reduzieren den Kohlenstoffpeak um einen variablen Betrag. Die maximale Verminderung betrug ca 40%, bezogen auf die Peakhöhe im AES-Spektrum. Dabei waren allerdings auch die Ausgangsbedeckungen an Kohlenstoff unterschiedlich.

Zusätzlich sei noch folgendes Ergebnis erwähnt: Heizt man den Kristall nach CO-Adsorption auf eine mit etwas Sauerstoff vorbelegte Fläche ( $O/Co = 0.04$ ), so findet ab 530K eine rasche Reduzierung der Kohlenstoff-

und Sauerstoffpeaks im AES-Spektrum statt. Nach dieser Reaktion bleibt nur noch eine Restbedeckung an Kohlenstoff bestehen.

### 3.3 Ergebnisse von Hilfsexperimenten

#### 3.3.1 CO auf (5x2) - Kohlenstoff

Es wurde versucht, auf eine nach Heizen der CO-bedeckten Oberfläche ausgebildete Kohlenstoffüberstruktur weiter CO zu adsorbieren (bei Raumtemperatur).

Dies gelingt generell nur, solange die Kohlenstoffbedeckung  $C/Co \leq 0.5$  ist. Ab dieser C-Bedeckung (bei ausgebildeter 5x2-Struktur) ist die Oberfläche für weitere CO-Adsorption blockiert. Bei kleineren Bedeckungen ist es möglich durch wiederholte Adsorptions- und Heizzyklen den Kohlenstoffsättigungswert von  $C/Co = 0.5$  zu erreichen.

Ausgehend z.B. von einer C-Bedeckung  $C/Co = 0.18$  erreicht man nach einer Gesamtdosis von 140L ein  $C/Co$  von 0.38 bei  $O/Co = 0.08$ .

Die Adsorption erfolgte dabei schrittweise, wobei nach jedem Schritt eine AES-Kontrolle durchgeführt wurde. Die Beugungsbilder nach dieser Prozedur zeigt Abb.34.

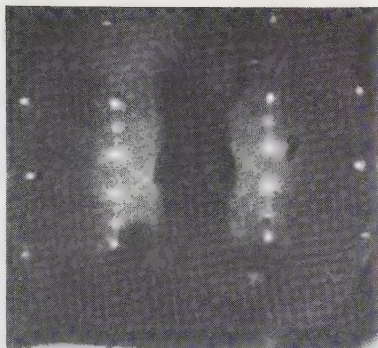


Abb.34: CO adsorbiert auf 5x2-Kohlenstoff  
(Sättigung mit CO)

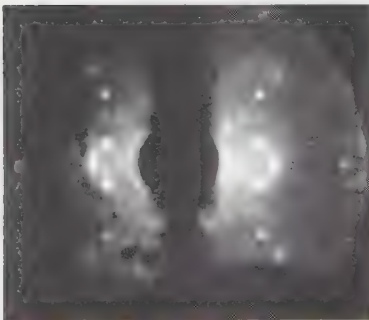
Heizen auf  $T \approx 500\text{K}$  hat eine leichte Abnahme des Kohlenstoffs und das völlige Verschwinden des Sauerstoffs zur Folge.

### 3.3.2 Sauerstoff auf $\text{Co}(11\bar{2}0)$

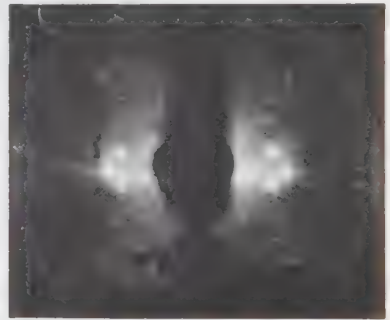
Adsorption von  $\text{O}_2$  bei einer Temperatur von 500K mit einer Dosis von 0.15L führt zu einem  $\text{O/Co} \approx 0.11$  (Sättigungsbedeckung bei CO-Adsorption). Das LEED-Bild ist, ähnlich wie bei CO-Adsorption, durch Satellitenreflexe geprägt. Nach ca 2h Heizen bei 500K findet man eine unveränderte Sauerstoffbedeckung. Im LEED-Bild zeigt sich, daß die Satellitenreflexe in  $[1\bar{1}0]$ - Richtung näher an die Hauptreflexe herandrücken. Dieses Verhalten ist in Abb.35 dargestellt.

Adsorption von  $\text{O}_2$  bei 330K mit einer Dosis von 0.15L ergibt wiederum eine Bedeckung von  $\text{O/Co} \approx 0.11$ .

Das zugehörige LEED-Bild zeigt im wesentlichen nur stark strukturierten, diffusen Untergrund. Nach kurzem Heizen auf 500K bildet sich wiederum die bei Adsorption auf heißen Kristall beobachtete Struktur. Das AES-Spektrum zeigt unveränderte Sauerstoffbedeckung (s. Abb. 36.)

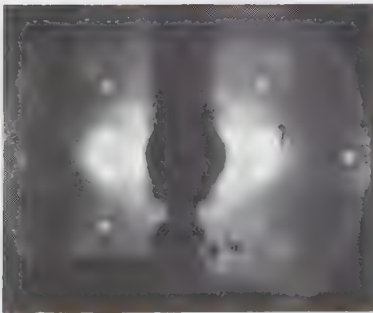


a



b

$E = 80\text{eV}$



c



d

Abb.36 a,b: Sauerstoffadsorption bei heißem Kristall ( $T = 500\text{K}$ , Dosis  $0.15\text{L}$ )

a: unmittelbar nach Adsorption

b: nach längerem Heizen bei  $500\text{K}$

c,d: Sauerstoffadsorption bei Raumtemperatur und darauf folgendem Heizen auf  $T = 500\text{K}$

Dosis  $0.15\text{L}$

### 3.3.3 Adsorption von $\text{CO}_2$ auf $\text{Co}(11\bar{2}0)$

Die Adsorption von Kohlendioxid erfolgte bei  $T=330\text{K}$  und unter ständiger LEED-Kontrolle, d.h. unter ständiger Bestrahlung. Als Ergebnis erhält man ein Reflexbild, das praktisch identisch mit dem CO-Satellitenbild ist (s. Abb. 37). Man bemerkt lediglich eine deutliche Diffusität der Zusatzreflexe in  $[001]^*$ -Richtung.

An den nichtbestrahlten Stellen (bzw. nur kurz bestrahlten Stellen) beobachtet man, ähnlich wie bei CO-Adsorption, ausgeprägte Streaks in  $[1\bar{1}0]^*$ -Richtung (s. Abb. 37b).

Das AES-Spektrum weist eine Bedeckung von  $\text{C/Co} = 0.3$  und  $\text{O/Co} = 0.1$  aus. Nach längerem Heizen bei  $540\text{K}$  findet man keinen Sauerstoff mehr, aber eine Kohlenstoffbelegung von  $\text{C/Co} = 0.18$ .

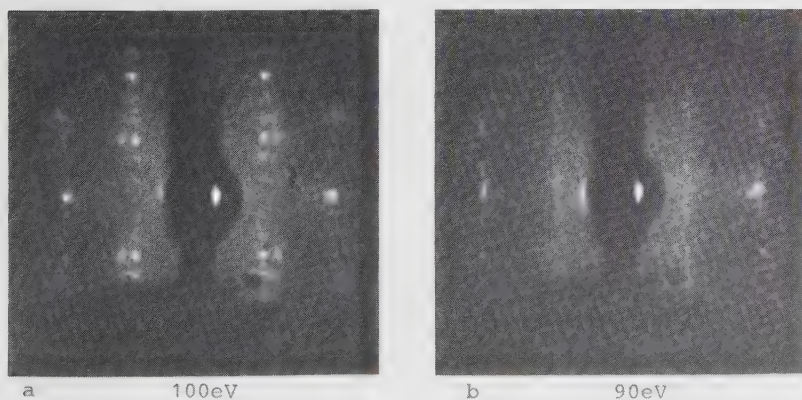


Abb. 37 Beugungsbilder nach  $\text{CO}_2$ -Adsorption  
a: bestrahlte Stelle, b: unbestrahlte Stellen

### 3.4 Auswertung der CO/Co-Reflexbilder

Die Reflexbilder, die man durch Bestrahlen des CO-Adsorbats erhält, lassen sich in drei Typen klassifizieren:

- i) diffuse Streaks in  $[1\bar{1}0]^*$ -Richtung, ohne Andeutung von Satelliten
- ii) reines Satellitenbild ohne Andeutung von diffusen Streaks.
- iii) "Mischdiagramme", bei denen die Intensität in den Streaks sich schon an den Stellen konzentriert, wo die Satelliten in  $[1\bar{1}0]^*$ -Richtung zu liegen kommen. Gleichzeitig deuten sich hier schon Satelliten in  $[001]^*$ -Richtung an.

**S a t e l l i t e n a b s t ä n d e:** Diese wurden aus (ii) durch Winkelfilmmessungen mit dem Faradaybecher gefunden. Die Profile gelangten dabei ohne Entfaltung zur Auswertung. Da jedoch nur die Lagen der Intensitätsmaxima interessieren, stellt dies keine Einschränkung dar. Abb.39 zeigt Profile in  $[1\bar{1}0]^*$ -Richtung bei verschiedenen Einfallsenergien.

Aus diesen Kurven wird gleichzeitig deutlich (was auch an den Beugungsbildern unschwer zu erkennen ist), daß schon im nichtentfalteten Profil die Satelliten gegenüber den Hauptreflexen merklich verbreitert sind.

Gleiches gilt für die Satelliten in  $[001]^*$ -Richtung. Allerdings deutet sich hier eine ausgeprägtere Diffusität in dieser Richtung an.

Zur Auswertung gelangten sowohl Faraday-Messungen als auch Photometerdaten.

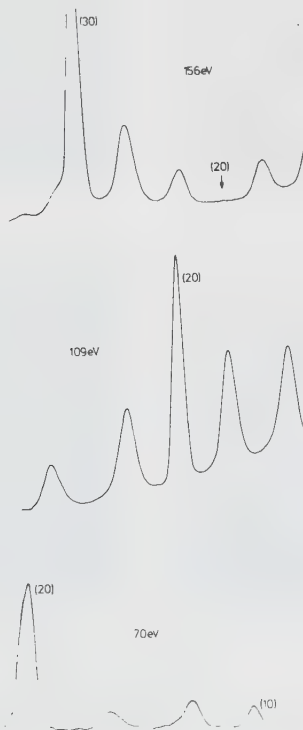


Abb.39 Reflexprofile der CO-Satellitenstruktur in  $[110]^*$ .

Die aus den Rohdaten sich ergebenden Abstände müssen über die Geometrie der Beugungsanordnung korrigiert werden. Zur Erhöhung der Sicherheit der Auswertung wurden die Lagen der Intensitätsmaxima bei  $\varphi = 90^\circ$  und  $\varphi = 0^\circ$  bei mehreren Energien bestimmt.

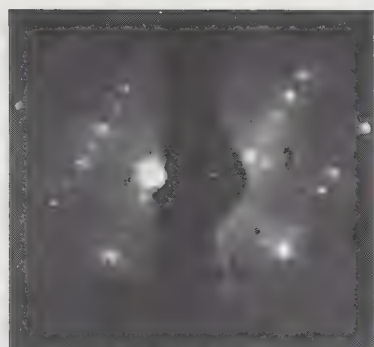
Für die Abstände der Satelliten ergeben sich  $0.295$  reziproke Einheiten in Richtung  $[1\bar{1}0]^*$  und  $0.200$  reziproke Einheiten in Richtung  $[001]^*$ .

Im Realraum entspricht dies einer Überperiode von  $M_1 \approx 3.4 a_1$  ( $\approx 14.75\text{\AA}$ ) in  $[1\bar{1}0]^*$  bzw.  $M_2 \approx 5 a_2$  ( $\approx 20.35\text{\AA}$ ) in  $[001]^*$ , wobei  $a_1$  und  $a_2$  die Gitterlängen der zweidimensionalen Einheitszelle sind (s. dazu Abb.14).

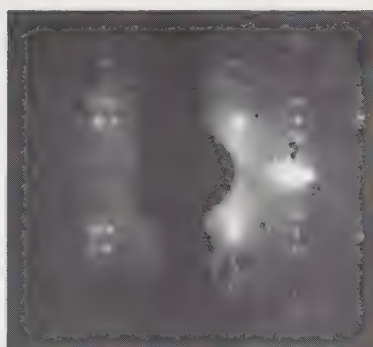
**Reflexcharakteristika:** Bei Durchsicht der Beugungsbilder fällt auf, daß für  $\varphi = 0^\circ$  bei allen zugänglichen Energien und Einfallswinkeln  $\theta$ , die Reflexe (01) und (03), sowie deren symmetrisch äquivalente ( $0\bar{1}$ ) und ( $0\bar{3}$ ) fehlen. Für  $\varphi \neq 0^\circ$  und  $\theta \neq 90^\circ$  gibt es jedoch Anregungsbedingungen unter denen diese Reflexe sichtbar werden (s. dazu Abb.38).

Dieses Reflexverhalten steht in kompletter Analogie zu der Reflexcharakteristik des Grundgitters, wo auf Grund einer Gleitpiegelebene eine systematische Auslöschung existiert.

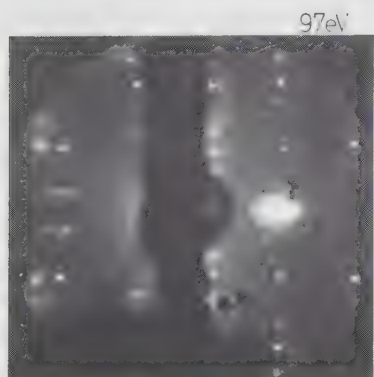
Die zu diesen Reflexen gehörigen Satelliten in  $[001]^*$ -richtung, konnten unter keinen Beugungsbedingungen beobachtet werden (auch dann nicht, wenn diese Reflexe sichtbar waren).



87eV,  $\theta \neq 0$ ,  $\phi \neq 0$



126eV,  $\theta \neq 0$ ,  $\phi = 0$



97eV



82eV

Abb.38 CO-Satellitendiagramm bei verschiedenen Einfallswinkeln  $\theta$  und  $\phi$ .

Wie die Aufnahmen in Abb. 38 zeigen ist auch der (00)-Strahl von Satelliten umgeben. Außerdem gibt es Anregungsbedingungen - vor allem bei sehr schrägem Einfallswinkel - wo zu den Satelliten in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung die entsprechenden Satelliten in  $[001]$ -Richtung zu beobachten sind. Bei senkrechtem Einstrahlfall sind diese Reflexe nur bei ganz niedrigen Energien ( 50eV) schwach zu sehen.

### 3.5 Interpretation der Ergebnisse

#### 3.5.1 Diskussion der Adsorptionschemie

Die beschränkte Aussagekraft von LEED und AES bezüglich Adsorptionsuntersuchungen, läßt nur eine relativ weitläufige Eingrenzung der möglichen Vorgänge zu.

Für die Adsorption von CO auf Co ( $11\bar{2}0$ ) kann also nur ein recht grobes Modell konstruiert werden, das versucht, die LEED-Ergebnisse und AES-Daten in konsistenter Weise zu interpretieren und im Rahmen der bestehenden Modellvorstellungen bleibt.

Die experimentellen Befunde belegen klar, daß CO-Adsorbatstrukturen nur durch Bestrahlung mit Elektronen (bei üblichen LEED-Intensitäten und -Energien)

ausgebildet werden. Die niedrige Desorptionstemperatur von 470K des unbestrahlten CO deutet auf einen schwach gebundenen molekularen Zustand hin, der in einer ungeordneten Phase existiert.

Da die strukturellen Veränderungen bei Bestrahlung, weder mit dem Verlust an Sauerstoff oder Kohlenstoff, noch mit einer Umverteilung der Konzentrationen auf der Oberfläche gekoppelt sind, müssen sie mit einer elektronenstrahlinduzierten Ordnung des molekularen Zustandes oder mit einer Konversion desselben in einen dissoziativen  $\beta$ -Zustand erklärt werden.

Nach allen bestehenden Erfahrungen mit anderen Metallen und Flächen(z.B. Ni(110), Ru(001), Mo(100), Pt(111)), erscheint letzteres als die wahrscheinlichere Erklärung. Dem entspricht auch der Bindungscharakter des Kohlenstoffs. Die charakteristische Dreiergruppe im AES-Spektrum des Kohlenstoffs gilt als typisches Zeichen für das Vorliegen einer "karbidähnlichen" Bindung.

Ähnliche Linienprofile werden bei allen CO-Adsorptionsexperimenten, wo dissoziative  $\beta$ -Zustände vorliegen, beobachtet. Das Kohlenstoffspektrum molekular gebundenen Kohlenmonoxids weist demgegenüber eine deutlich andere Form auf.

Die Frage nach dem genauen Bindungscharakter von CO in diesem  $\beta$ -Zustand kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht beantwortet werden.

Jedoch deuten die Experimente darauf hin, daß die CO-Bindung nicht vollständig zerstört wird. Dies soll kurz erläutert werden.

Aus den AES-Ergebnissen der Sauerstoffadsorption geht hervor, daß in isoliertem Zustand weder mit einer Diffusion des Sauerstoffs in das Volumen noch mit einer Desorption desselben beim Hochheizen zu rechnen ist.

Das Verschwinden des Sauerstoffs bei kleinen Heizgeschwindigkeiten - nach CO-Adsorption und Ausbildung der CO-Satellitenstruktur - muß wegen der ausgeschlossenen Diffusion in das Volumen mit einer Desorption erklärt werden.

Dies läßt vermuten, daß man es bei der Satellitenstruktur mit einem Bindungszustand des Sauerstoffs zu tun hat, der deutlich schwächer an das Substrat gebunden ist, als der isoliert adsorbierte Sauerstoff.

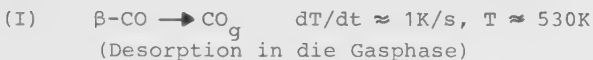
Zudem ergibt eine visuelle Überprüfung der Beugungsbilder der reinen 5x2-Kohlenstoffstruktur und der reinen Sauerstoffstruktur (bei Bedeckungen von Kohlenstoff und Sauerstoff, die denen des CO-Satellitendiagramms vergleichbar sind), daß das Satellitendiagramm nicht als inkohärente Überlagerung dieser Strukturen aufgefaßt werden kann. Eine Interpretation in Form größerer Inseln aus Sauerstoff und Kohlenstoff scheidet daher aus.

Diese Gesichtspunkte sprechen für das Vorliegen eines  $\beta$ -Zustandes des CO, in dem noch eine Bindung zwischen C und O angenommen werden muß.

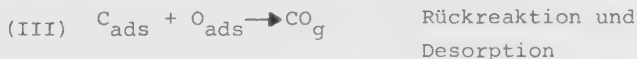
Möglicherweise kommt es im Bereich der kleinen Heizgeschwindigkeiten bis zu Temperaturen von 470K zu einer elektronenstoßinduzierten Desorption des Sauerstoffs.

Die chemischen Abläufe bei mittleren und höheren Heizgeschwindigkeiten bis zu Temperaturen von 530K - 570K können durch eine ganze Reihe plausibler Reaktionsmodelle interpretiert werden.

Als gesichert darf jedoch gelten, daß bei großen Heizgeschwindigkeiten (bis  $T = 570\text{K}$ ) eine vollständige Desorption des Kohlenmonoxids stattfindet, d.h.



Diese Reaktion muß nicht unbedingt aus dem  $\beta$ -Zustand erfolgen. Es wäre auch denkbar, daß vorher eine vollständige Dissoziation des  $\beta\text{-CO}$  eintritt, so daß die Desorption von CO über die Rückreaktion des adsorbierten Kohlenstoffs und Sauerstoffs zu CO oder  $\text{CO}_2$  und deren Desorption erfolgt.



Grundsätzlich muß auch der Langmuir-Hinshelwood Mechanismus, der bei der Oxidation des CO auf Platin eine bedeutende Rolle spielt, als mögliche Reaktion angesehen werden:



Auf Grund der vorliegenden Experimente kann kein spezielles Reaktionsmodell angegeben werden. Es muß vielmehr angenommen werden, daß möglicherweise alle aufgeführten Reaktionen( I - IV ) beteiligt sind und je nach experimentellen Bedingungen (Heizgeschwindigkeit, CO-Ausgangsbedeckung, Bestrahlungsdauer, Endtemperatur) eine Verlagerung einzelner Reaktionsgleichgewichte eintritt.

Daß bei bestimmten Heizbedingungen einzelne Reaktionen bevorzugt ablaufen, deutet sich auch in den Experimenten an. Die Reversibilität der CO-Adsorption bei hohen Heizgeschwindigkeiten zeigt, daß sich das Gleichgewicht der Reaktion deutlich nach (I) verschiebt. Dies bedeutet, daß eine Dissoziation, soweit vorhanden, sich vollständig unterdrücken ließe.

Ebenso überwiegt im Bereich sehr langsamer Heizgeschwindigkeiten die Reaktion



wobei möglicherweise eine Elektronenstoßdesorption des

Sauerstoffs der maßgebliche Effekt ist. Damit läßt sich zwanglos das Verschwinden des Sauerstoffs bei gleichbleibender Kohlenstoffbedeckung unter den angegebenen Bedingungen erklären.

Eine Entscheidung, welche Reaktion maßgeblich an den beobachteten variablen Kohlenstoffbedeckungen bei mittleren Heizgeschwindigkeiten und -Temperaturen mitwirkt ist nicht möglich. Es müssen hier alle der angegebenen Reaktionen in Betracht gezogen werden.

Die in Abb. 3o dargestellte Kurve zeigt einen Effekt, der in dieser Deutlichkeit bisher nur an Ni (110) [38] und Pt (111) [40] beobachtet wurde. Man spricht hier von einer elektronenstrahlstimulierten Adsorption des Kohlenstoffs. Dies ist so zu verstehen, daß Kohlenstoff aus der CO- Gasatmosphäre unter Dissoziation des Moleküls und gleichzeitiger Desorption des Sauerstoffs adsorbiert wird. Im vorliegenden Fall wird dabei zunächst CO absorbiert. Ab einer gewissen Bedeckung, die hier nicht genau festgelegt werden kann, beginnt nun die stimulierte C-Adsorption. Der adsorbierte Kohlenstoff setzt sich dabei in die noch vorhandenen Lücken des Substrats. Dieser Vorgang erfolgt jedoch schon mit einem deutlich geringeren Haftkoeffizienten als die Co-Adsorption. Das ist am ersten Knick der Bedeckungskurve (Abb.3o) zu erkennen. Sind alle Lücken des Substrats mit Kohlenstoff und Sauerstoff (von der CO- Adsorption) belegt, so baut sich auf dieser Schicht eine weitere Kohlenstoffschicht auf. Wie am zweiten Knick der Bedeckungskurve ersichtlich, geschieht dies mit einer nochmals deutlich verringerten Haftwahrscheinlichkeit des Kohlenstoffs.

Dieser Effekt ist wahrscheinlich für die unterschiedlichen Kohlenstoffbedeckungen bei gleicher Sauerstoffbedeckung verantwortlich; denn bei jedem AES-Spektrum muß mit der stimulierten Adsorption von Kohlenstoff aus dem Kohlenmonoxid des Restgases gerechnet werden. Solche Effekte sind vor allem nach einer CO-Dosierung zu erwarten, wo noch große CO-Anteile im Restgas sein können.

### 3.5.2 Mögliche Strukturmodelle

Das typische Satellitendiagramm des CO-Adsorbats (s. Abb. 24f) läßt sich durch eine zweidimensionale Domänenverteilung interpretieren. Die Existenz der Supersatelliten zeigt, daß das in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung vorliegende Strukturmotiv in  $[001]$ -Richtung mit der entsprechenden mittleren Überperiode wiederholt wird.

Die Frage, wieviele verschiedene Domänen an der Streuung beteiligt sind und welche Atomverteilung innerhalb der einzelnen Domänen vorliegt, kann nur über eine quantitative Strukturanalyse erfolgen. Auch die Bestimmung der statistischen Verteilung der Domänen ist nur über diesen Weg möglich. Beim derzeitigen Stand der Theorie erschien jedoch der dazu notwendige experimentelle Aufwand (Analyse von Reflexprofilen und -Intensitäten einer genügend großen Anzahl von Strahlen) nicht gerechtfertigt, so daß lediglich eine Eingrenzung möglicher Strukturmodelle anhand einiger qualitativer Betrachtungen versucht werden soll.

Im einfachsten Fall, daß nur zwei alternierende Domänenarten mit den Struktur Faktoren  $F_1$  und  $F_2$  an der Bildung der Struktur beteiligt sind, ergibt sich eine schachbrettartige Anordnung der Domänen (Abb.41). Die geringen Domänen-

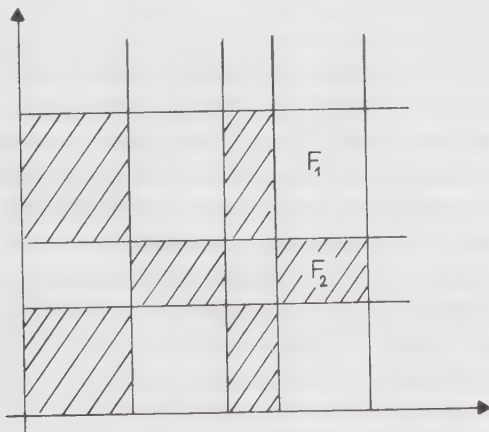


Abb.41 einfache zweidimensionale Anordnung alternierender Domänen mit Strukturfaktor  $F_1$  und  $F_2$

breiten im vorliegenden Fall, von 3.4 Gitterlängen (= 14.75Å) in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung und 5 Gitterlängen (=20.35Å) in  $[001]$ -Richtung, lassen eine solche Anordnung am plausibelsten erscheinen.

Einziger Anhaltspunkt für weitere Strukturbetrachtungen sind die in den Beugungsbildern beobachteten Reflexcharakteristika. Die Grundgitterreflexe erfüllen formal die Symmetrie  $p2mg$ , wobei die Frage bleibt ob die zu den Reflexen  $(0, k=2n+1)$  gehörigen Satelliten in  $[001]^*$  ausgelöscht sind, oder nur auf Grund von Vielfachstreuungseffekten in ihrer Intensität drastisch reduziert werden.

Nimmt man an, daß die Domänen in sich eine Atomanordnung (oder Molekülanordnung) aufweisen, die durch die Gleitspiegelebene des Substrats erzeugt wird, so ergibt sich daraus die Auslöschung der ungeradzahligen Grundgitterreflexe (für  $h = 0$ ) und der zugehörigen Satelliten in  $[001]^*$ .

Läßt man diese Voraussetzung fallen, so würde man im kinematischen Fall, auch bei Auslöschung der Grundgitterreflexe  $(0, k=2n+1)$  durch geeignete Anordnungen von Domänen, das Auftreten der  $[001]^*$ -Satelliten erwarten.

Es könnte jedoch durch den Einfluß der Vielfachstreuung eine Pseudoauslöschung existieren, so daß auch eine solche Konfiguration plausibel erscheint.

Ein Antiphasencharakter der Domänen in Richtung  $[001]$  ist auszuschließen, da entsprechende Auslöschungen nicht beobachtet werden.

Die Satellitenerscheinungen in  $[1\bar{1}0]^*$  lassen zwei Interpretationsmöglichkeiten zu.

Zum einen können sie als Satelliten zu den Hauptreflexen, mit einem reziproken Abstand von  $0.295a_1^*$  ( $\approx 0.3a_1^*$ ), aufgefaßt werden, zum anderen als Aufspaltung der halbzahligen Reflexe  $(h+1/2, k)$ , mit einem Splitbetrag von  $\approx 0.2a_1^*$ . Beide Auffassungen sind äquivalent, implizieren aber im speziellen Falle eine unterschiedliche Domänenanordnung.

Ein Strukturmodell für den ersten Fall zeigt Abb.42a.

Hier wird die Domänenstruktur in Richtung  $[1\bar{1}0]$  durch eine Gleitspiegelebene des Grundgitters erzeugt. Dieser Fall ist die in Abb.41 skizzierte schachbrettartige Anordnung alternierender Domänen.

Kohlenmonoxid wurde hier liegend (Molekülachse parallel zur Oberfläche) auf die Oberfläche plaziert. Der Bindungsabstand beträgt  $2.5\text{\AA}$ , ist also gegenüber dem Atomabstand im CO-Molekül von  $1.44\text{\AA}$  deutlich vergrößert. Diese Elongation entspricht den geläufigen Vorstellungen eines dissoziierten CO-Moleküls.

Im geordneten Fall würde die in Abb.42a gezeigte Struktur aus linearen Ketten von Sauerstoff und Kohlenstoff bestehen. Der Domänencharakter entsteht durch Vertauschen der Adsorptionsplätze von Kohlenstoff und Sauerstoff.

Eine äquivalente Domänenanordnung ergibt sich, wenn C und O gleichzeitig auf andere ebenso plausible Adsorptionsplätze (z.B. Lückenlagen, s.Abb.42a) gelegt werden.

Allerdings müßten bei diesem Modell, in kinematischer Interpretation, Satelliten zu den ausgelöschten Reflexen

erscheinen (in Richtung  $[1\bar{1}0]^*$ ). Diese werden jedoch bei keinen Anregungsbedingungen beobachtet. Möglicherweise werden sie durch Vielfachstreuungseffekte drastisch in ihrer Intensität gedrückt, z.B. durch Streuung an Domänengrenzen, die in kinematischer Betrachtungsweise nicht existiert.

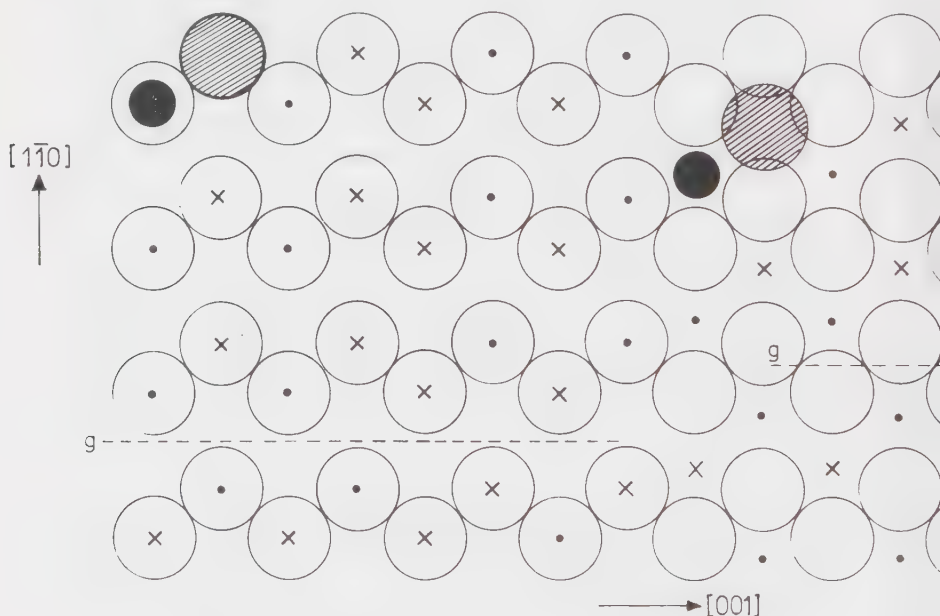


Abb.42a Strukturmodell für  $\beta$ -CO auf  $\text{Co}(11\bar{2}0)$ . Die Domänenanordnung in Richtung  $[1\bar{1}0]$  wird durch eine Gleitspiegelebene des Substrats erzeugt. Gezeigt sind zwei Alternativen, mit den C- und O-Atomen einmal in "on-top"-Positionen und zum anderen in Lückenlagen.

• Kohlenstoff ( $2r = 1.45\text{\AA}$ )

X Sauerstoff ( $2r = 2.65\text{\AA}$ )

Die relativ geringe mittlere Domänenbreite von ca.  $1.7a_1$  bzw.  $2.5a_2$  läßt ohnehin einen deutlichen Einfluß der Domänenränder auf das Streuverhalten erwarten, so daß ein solches Verhalten nicht unplausibel erscheint.

Im Fall, daß die Satelliten in  $[1\bar{1}0]^*$  als Aufspaltung der halbzahligen Reflexe  $(h+1/2, k)$  aufgefaßt werden, müßte eine zweifache Überstruktur in einer Domänenanordnung mit strengem Antiphasencharakter in  $[1\bar{1}0]$  angesetzt werden. Zusätzlich muß eine dritte Domänenart in Richtung  $[001]$  mit Strukturfaktor  $F_3$  eingeführt werden. Die Struktur besteht dann aus alternierenden Domänen mit Strukturfaktor  $F_1$  und  $F_2$  in Richtung  $[1\bar{1}0]$  bzw.  $F_1$  und  $F_3$  in Richtung  $[001]$ . Dabei unterscheidet sich  $F_2$  von  $F_1$  nur durch den Phasenfaktor, d.h.  $F_2 = F_1 e^{i\pi h}$ .

Ein entsprechendes Modell wird in Abb.42b vorgestellt. Die Gleitspiegelebene parallel  $[001]$  führt hier zur Auslöschung der Reflexe  $(0, k)$  mit  $k = 2n+1$  und gleichzeitig zur Auslöschung der zugehörigen  $[1\bar{1}0]^*$ -Satelliten (wenn von der Streuung an Domänenrenzen abgesehen wird).

Zur Interpretation des diffusen Liniensystems muß in Richtung  $[1\bar{1}0]$  eine statistische Folge von Ketten angesetzt werden, die in Richtung  $[001]$  sehr gut geordnet sind, wie die Schärfe der Linien belegt.

Die Frage, ob hier noch molekulares CO vorliegt, oder eine Mischung von molekular adsorbiertem und dissoziiertem CO, bzw. wie der Übergang des diffusen Liniensystems in das Satellitendiagramm strukturell zu deuten ist, kann nicht beantwortet werden.

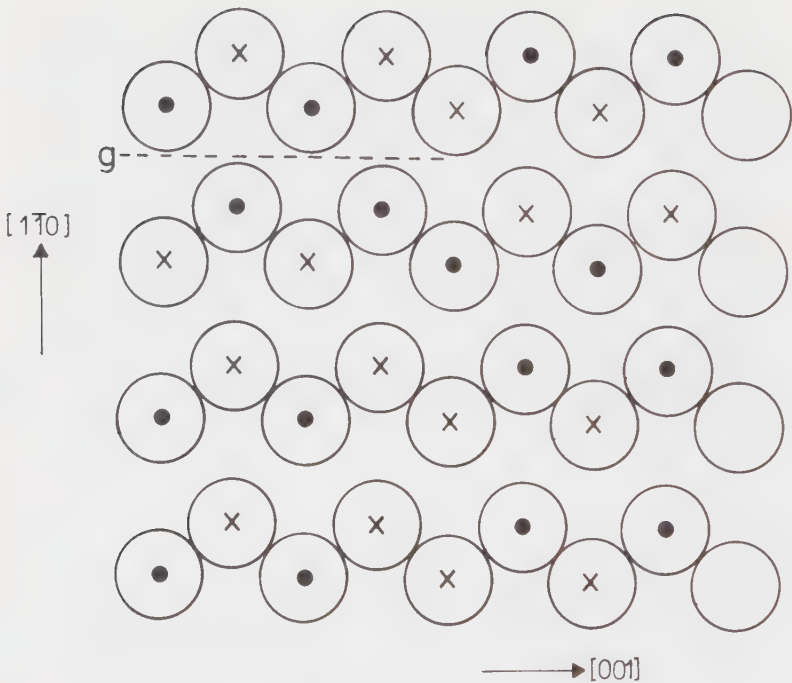


Abb.42b Strukturmodell für  $\beta$ -CO auf  $\text{Co}(11\bar{2}0)$ . Die Domänen liegen antiphas in Richtung  $[1\bar{1}0]$ . Die Gleitspiegelebene g führt zu einer zweifachen Überstruktur innerhalb der Domänen.

• Kohlenstoff

x Sauerstoff

### 3.5.3 Anmerkungen zu den Bedeckungskurven

Die in Abb.25(S.74)dargestellte Bedeckungskurve (Bestrahlung nach 0.4L CO-Dosis) kann folgendermaßen interpretiert werden: Der Anstieg des Sauerstoffmaximums bis zur Ausbildung der  $\beta$ -CO Struktur, die durch Pfeile angedeutet ist, wird durch weitere Adsorption von CO aus dem Restgas und Konversion in  $\beta$ -CO durch Bestrahlung verursacht. Dem entspricht auch der Anstieg des Kohlenstoffmaximums.

Ab hier stellt man nur noch geringe Veränderungen in der Sauerstoffbelegung fest, während die Kohlenstoffbedeckung weiter ansteigt. Dies ist auf den schon diskutierten Effekt der stimulierten Adsorption des Kohlenstoffs zurückzuführen (s.3.5.1), die hier aus der Restgasatmosphäre erfolgt.

Legt man der  $\beta$ -CO Struktur die eben diskutierten Modelle zugrunde, so ergibt sich - im geordneten Fall - eine Bedeckung (bezogen auf die Anzahl der Atome in der Einheitszelle) von  $\Theta_C = \Theta_O = 0.5$ . Dieser würde nach Abb.25 ein AES-Peakhöhenverhältnis von  $C/Co = 0.25$  und  $O/Co = 0.1$  entsprechen.

Betrachtet man die Anfangswerte für C und O in Abb.25, so folgt daraus eine CO-Bedeckung von  $\Theta_{CO} = 0.34$ , die sich nach einer Dosis von 0.4L einstellt.

Diese Werte sind nun mit denen der Abb.30 zu vergleichen, wo - dies zur Erinnerung - die CO-Bedeckung in Abhängigkeit der CO-Dosis aufgetragen wurde. Die Werte nach 0.4L Dosis für Sauerstoff stimmen dabei gut überein, während die Werte für Kohlenstoff Diskrepanzen aufweisen. Möglicherweise ist der Verlauf der Kohlenstoffkurve im fraglichen Bereich, wegen der geringen Anzahl von Meßpunkten, nur bedingt zutreffend.

Aber auch unterschiedliche Restbedeckungen von Kohlenstoff am Anfang der Adsorptionszyklen, die in der Größe der beobachteten Abweichungen ( $C/Co = 0.04$ ) im AES-Spektrum sehr schwer nachzuweisen sind, könnten dafür verantwortlich sein. Auch die Sättigungsbedeckungen stimmen in beiden Kurven für Sauerstoff gut überein, während in Abb.30 eine deutlich höhere Bedeckung für Kohlenstoff ( $C/Co = 0.3$ ) zu bemerken ist.

Diese Diskrepanzen in der Sättigungsbedeckung müssen hauptsächlich auf die stimulierte C-Adsorption aus dem CO des Restgases bei der AES-Spektroskopie zurückgeführt werden. Denn wegen der häufigen und längeren CO-Dosierungen bei der Aufnahme dieser Kurve, hat man sicherlich mit einem deutlich erhöhten CO-Gehalt im Restgas zu rechnen.

Der Übergang von der CO-Adsorption zur stimulierten Adsorption von Kohlenstoff (unter  $e^-$ -Bestrahlung) kann nicht scharf abgegrenzt werden. Vermutlich setzt mit zunehmender  $\beta$ -CO-Belegung der Oberfläche die stimulierte C-Adsorption vermehrt ein. Dies läßt sich mit der Abnahme möglicher CO-Adsorptionsplätze erklären.

Allerdings zeigen die Ergebnisse, daß der Einsatzzpunkt der stimulierten C-Adsorption nahe bei der Sättigungsbedeckung des  $\beta$ -CO ( $\theta_c = \theta_o = 0.5$ ) liegen muß, da die Sauerstoffbedeckung unter allen Adsorptionsbedingungen sich um den Wert  $\theta'_o = 0.1$  (Auger-Peakhöhenverhältnisse) bewegt. Bei einer wesentlich früher einsetzenden stimulierten Adsorption, müßte eine merklich geringere Sauerstoffbelegung resultieren.

Selbstverständlich ist eine Aussage über die wirkliche Bedeckung mittels dieser Kurven nicht möglich, sie zeigen jedoch, daß die Ausbildung der  $\beta$ -CO Struktur mit einer Sättigungsbedeckung verknüpft ist, die mit der Annahme des beschriebenen Strukturmodells einem  $\Theta_{\text{CO}} = 0.5$  entspricht.

Über die molekularen Anfangsbedeckungen, die sich nach höherer Dosierung mit CO (1L und 2L ) ergeben, ist keine Angabe möglich. Sie dürften jedoch größer sein als die Bedeckung, die zur optimalen Ausbildung der  $\beta$ -CO Struktur erforderlich ist. Damit würde sich die dürftige oder fehlende Ausbildung dieser Struktur, bei Bestrahlung nach diesen Dosen, durch eine zunehmende Besetzung der zur Dissoziation nötigen Adsorptionsplätze erklären.

Die durch weitere CO-Adsorption beobachtete Verbesserung der  $\beta$ -CO Struktur, erfolgt dann durch Reaktionsmechanismen, die neue Adsorptionsplätze freimachen. Eine Erklärung dieser Vorgänge ist mit den vorliegenden Ergebnissen nicht möglich.

### 3.6. Vergleich mit bestehenden Ergebnissen

Ein direkter Vergleich der gefundenen Ergebnisse mit Messungen anderer Autoren ist nicht möglich, da keine Untersuchungen an der  $(11\bar{2}0)$ -Fläche von Cobalt existieren. Untersuchungen über die CO-Adsorption an Cobalt-Einkristalloberflächen liegen nur von der  $(0001)$  und  $(10\bar{1}2)$ -Oberfläche vor [41,42].

CO-Adsorption bei Raumtemperatur auf  $\text{Co}(0001)$  führt zu geordneten Phasen molekular adsorbierten CO's, die jedoch unter dem Einfluß des Elektronenstrahls rasch zerstört werden, der Haupteffekt des Elektronenstrahles ist dabei die Desorption des CO.

Heizen des Kristalls führt zu einer Desorption dieses molekularen Zustandes bei 430K.

Auf  $\text{Co}(10\bar{1}2)$  jedoch, wird der adsorbierte molekulare CO-Zustand thermisch dissoziiert. Der adsorbierte Sauerstoff diffundiert in das Volumen, während der verbleibende Kohlenstoff eine geordnete  $2 \times 3$ -Überstruktur bildet.

Unter dem Einfluß des Elektronenstrahls kommt es auf dieser Fläche zu einer Zerstörung der Ordnung der molekularen Phase (nicht zur Dissoziation).

Der Bindungscharakter des Kohlenmonoxids auf  $\text{Co}(11\bar{2}0)$  liegt offensichtlich zwischen dem auf  $\text{Co}(10\bar{1}2)$  und  $\text{Co}(0001)$  beobachteten. Bei Raumtemperatur wird auf dieser Fläche CO zwar molekular adsorbiert, jedoch nicht durch den Elektronenstrahl desorbiert. Andererseits findet beim Heizen der Fläche keine thermische Dissoziation

statt. Der Elektronenstrahl, der im Falle von  $\text{Co}(10\bar{1}2)$  und  $\text{Co}(0001)$  den molekularen Zustand nicht ändert, bzw. zu einer Unordnung der molekularen Phase führt, bewirkt auf  $\text{Co}(11\bar{2}0)$  eine Konversion in einen dissoziativen Zustand.

Möglicherweise ist die Packungsdichte der  $\text{Co}(11\bar{2}0)$ -Fläche eine Erklärung. Diese liegt zwischen der von  $\text{Co}(0001)$  und  $\text{Co}(10\bar{1}2)$  und könnte damit die unterschiedlichen Aktivitäten der einzelnen Flächen gegenüber der Adsorption von CO plausibel machen.

Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von CO auf  $\text{Co}(11\bar{2}0)$  weist starke Ähnlichkeiten mit dem der Adsorption auf Ruthenium(001) auf [57].

Hier wird von der Konversion einer "Virgin-CO"-Schicht, die nach Adsorption bei Raumtemperatur entsteht, durch den Elektronenstrahl berichtet.

Diese Konversion ist mit der Ausbildung einer geordneten  $(2 \times 2)$ -Überstruktur verbunden.

Diesem so entstandenen  $\beta$ -Zustand wird eine ausgeprägte chemische Aktivität zugeschrieben, die möglicherweise die in der Kohlenwasserstoffsynthese beobachtete besondere Rolle dieses Materials erklärt.

Möglicherweise liegen auf der Cobalt  $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche ähnliche Verhältnisse vor.

In struktureller Hinsicht seien zum Vergleich mit dem vorgeschlagenen Strukturmodell (s. Abb. 42) die auf Mo(001) [27] und Fe(001) [19] beobachteten  $\beta$ -Co-Strukturen angeführt. In beiden Fällen vermutet man einen dissoziativen  $\beta$ -Zustand des CO-Adsorbats.

Die Besetzung der Adsorptionsplätze durch C und O erfolgt weitgehend statistisch. Diese Möglichkeit einer mehr zufälligen Besetzung der Adsorptionsplätze muß auch im Falle von CO auf Co(11 $\bar{2}$ 0) in Betracht gezogen werden. Allerdings werden hier Diffusitäten in dem Ausmaß, wie sie z.B. auf Mo(001) vorliegen, nicht beobachtet. Dies spricht für eine erheblich besser geordnete Überstruktur.

In allen drei Fällen ist die Bedeckung  $\Theta_C = \Theta_O = 0.5$  und sowohl Kohlenstoff wie auch Sauerstoff besetzen äquivalente Adsorptionsplätze.

Ein markanter Unterschied zur Co(11 $\bar{2}$ 0)-Fläche liegt in den Abständen von Kohlenstoff und Sauerstoff. Diese sind im Falle von Fe und Mo so groß, daß eine direkte Bindung zwischen C und O ausgeschlossen erscheint. Dies trifft für  $\beta$ -CO auf Co(11 $\bar{2}$ 0) nicht zu. Hier könnte aber die besondere Konfiguration der Unterlage eine direkte Bindung bzw. einen deutlich geringeren Abstand zwischen C und O begünstigen.

#### 4. Die (5x2)-Kohlenstoffüberstruktur

##### 4.1 Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits in Kap.3.2.3 angedeutet, läßt sich durch geeignetes Heizen einer bestrahlten CO-Schicht eine wohlgeordnete Kohlenstoffüberstruktur erzeugen (s.Abb.43)

Die Ausbildung dieser Überstruktur läßt sich aber auch ausgehend von statistisch auf der Oberfläche verteiltem Kohlenstoff erreichen.

Diese Verhältnisse liegen z.B. nach einem Neon-Jonenbeschuß bei kaltem Kristall (Raumtemperatur) vor.

Beim Heizen des Kristalls beginnt ab ca. 440K die Ausbildung der Überstruktur. Dies zeigen die Beugungsbilder in Abb.44.

Nach Neon-Jonenbeschuß bei heißem Kristall (600K) ist die (5x2)-Struktur unmittelbar danach zu beobachten. Dabei ist keine eindeutige Entscheidung möglich, ob zur Ausbildung der Überstruktur die erhöhte thermische Mobilität der C-Atome erforderlich ist, oder ob die Ausbildung bei Raumtemperatur lediglich durch Beschußschäden struktureller Art verhindert wird.

Der visuelle Eindruck der Beugungsbilder (nicht abgebildet) Überlagerung der scharfen Grundgitterreflexe durch diffusen Untergrund - weist auf nur unbedeutende strukturelle Schäden hin. Dies würde bedeuten, daß die Überstruktur thermisch induziert ist.

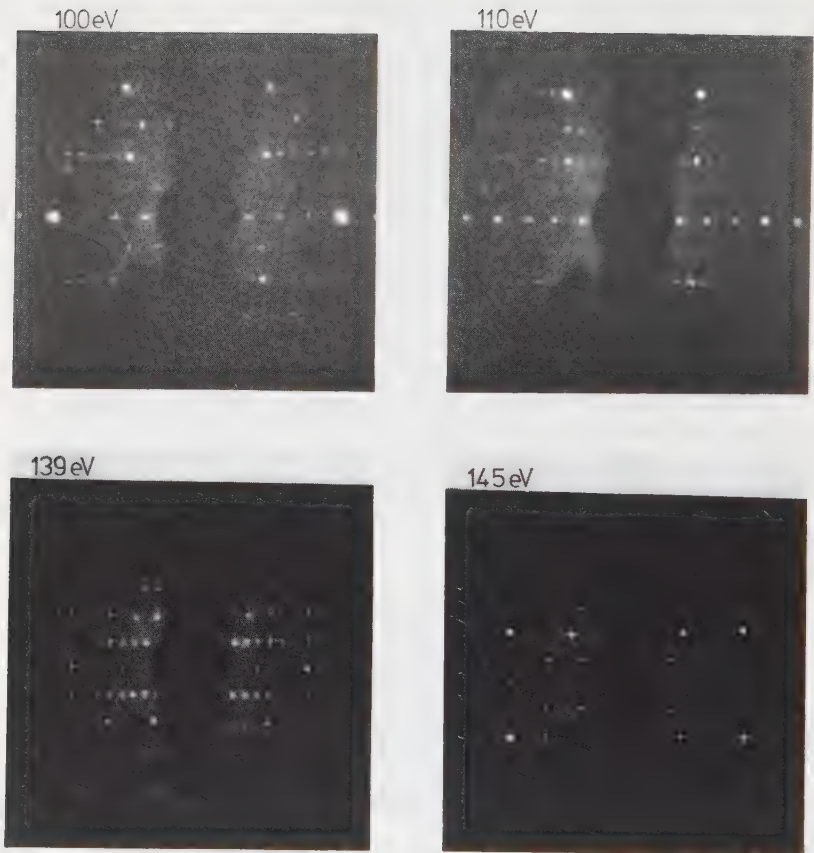


Abb.43a-d Beugungsbilder der 5x2-Kohlenstoffüberstruktur  
( $T = 300\text{K}$ ,  $\theta'_c = 0.5$ )

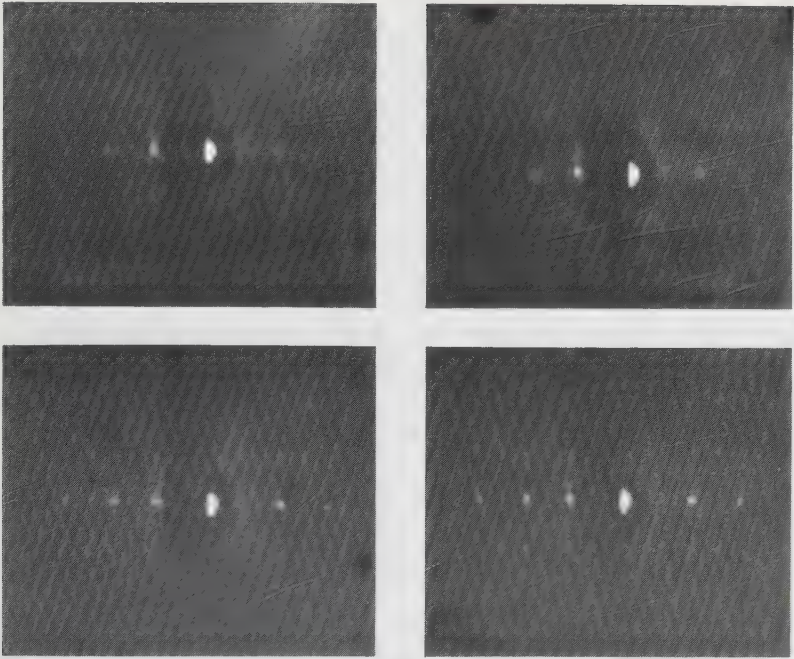


Abb. 44 Entwicklung der Kohlenstoffüberstruktur beim Heizen ( $T = 500\text{K}$ ,  $E = 40\text{eV}$ )

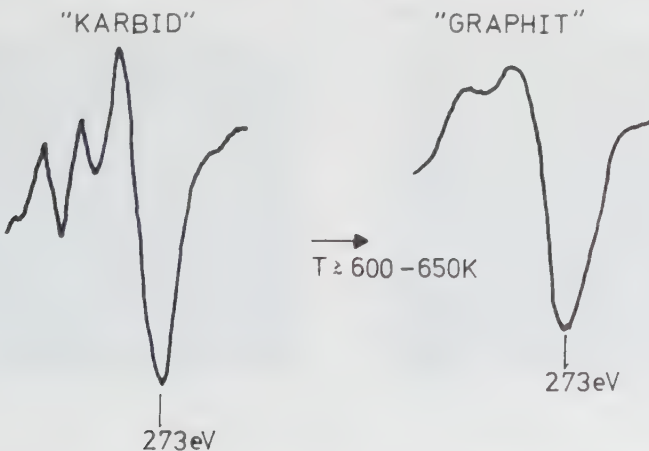


Abb.45 Veränderung des AES-Kohlenstoffspektrums beim Heizen der 5x2-Struktur. Übergangstemperatur konzentrationsabhängig.

Bei allen Experimenten beobachtet man, daß die Überstruktur in einem weiten Bedeckungsbereich ausgebildet ist, wobei in jedem Fall nur scharfe Reflexe beobachtet werden. Die untere Grenze der Kohlenstoffbedeckung liegt bei etwa  $C/Co = 0.1$ .

Die obere Grenze liegt bei etwa  $C/Co = 0.8$ . Jedoch scheint eine optimale Ausbildung der Struktur bei  $C/Co = 0.5 - 0.6$  vorzuliegen. Ab hier setzt mit zunehmender Kohlenstoffbedeckung eine deutliche Zunahme des diffusen Untergrundes ein und eine Abschwächung der  $(5 \times 2)$ -Überstrukturreflexe, bis ab etwa  $C/Co = 0.8$  diese völlig ausbleiben.

Das Verhalten im Bereich  $0.1 \lesssim C/Co \lesssim 0.5$  deutet auf ein Inselwachstum der Überstruktur hin.

Einige Beugungsbilder bei verschiedenen Bedeckungen sind in Abb.46 zu sehen.

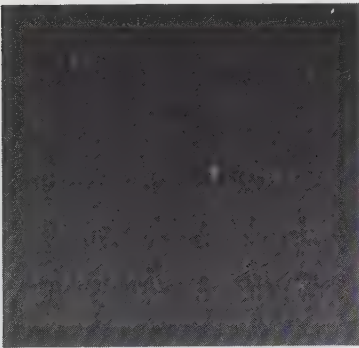
Die Überstruktur kann durch Heizen zerstört werden.

Im Beugungsbild wird dann nur noch das Grundgitter und hoher diffuser Untergrund beobachtet.

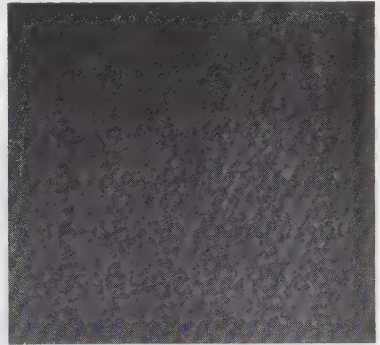
Die Temperatur, bei der diese Zerstörung eintritt, ist konzentrationsabhängig. Bei der angenommenen optimalen Bedeckung von  $C/Co \approx 0.5$  liegt sie bei etwa 630K und verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen bei niedrigeren C-Bedeckungen.

Im AES-Spektrum des Kohlenstoffs macht sich diese Zerstörung durch eine markante Änderung des Linienprofils bemerkbar. (Abb.45).

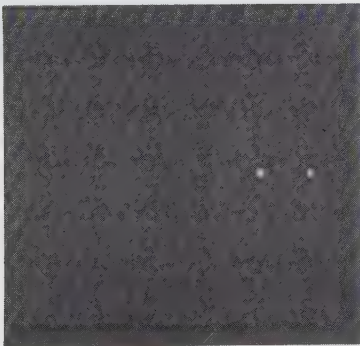
Während in der (5x2)-Konfiguration die für den "Karbonidcharakter" des Kohlenstoffs bekannte Form deutlich wird, gleicht die Linienform nach der Zerstörung eher der Graphitmodifikation des Kohlenstoffs. Ob die unterschiedlichen Peakhöhen tatsächlich unterschiedliche C-Konzentrationen an der Oberfläche repräsentieren, kann wegen der sehr verschiedenen Linienprofile nicht entschieden werden.



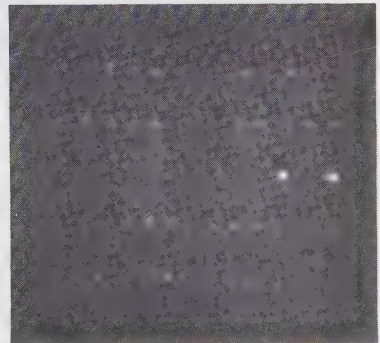
$\theta' = 0.15$



$\theta' = 0.17$



$\theta' = 0.25$

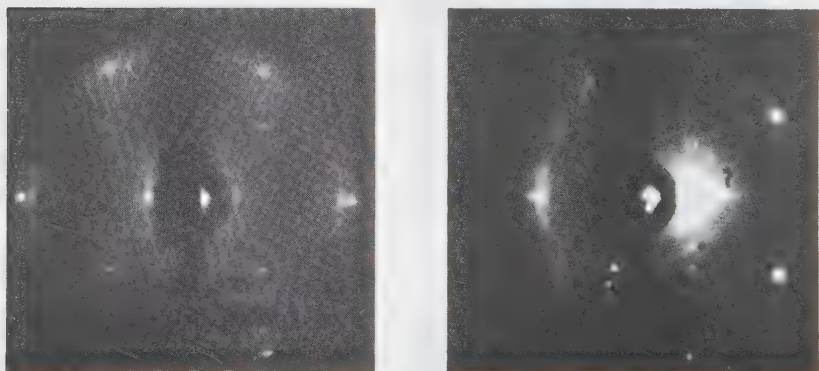


$\theta' = 0.35$

Abb. 46 5x2-Überstruktur bei verschiedenen Bedeckungen  
 $\theta' = c/c_0$ ,  $E = 40\text{eV}$

Wird der Kristall nach der Zerstörung der (5x2)-Struktur abgekühlt, so werden im Beugungsbild strukturierte Ringe sichtbar (s. Abb. 47). Ausmessen der Reziproken Abstände ergibt eine gute Übereinstimmung mit der a-Gitterkonstanten des hexagonalen Graphits.

Dies berechtigt zu der Annahme, daß hier parallel zur Oberfläche ausgerichtete (0001)-Graphitnetze vorliegen, die mehr oder weniger statistisch gegen die Unterlage verdreht sind (Drehung um c-Achse des Graphit).



$$\theta'_c = 0.7$$

Abb. 47 Graphitisierung der Co(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche

a: E = 65 eV, senkrechter Einstrahlfall

b: E = 60 eV, schräger Einstrahlfall  $\theta = 0^\circ$ .

#### 4.2 Überlegungen zu möglichen Strukturmodellen

Eine grundsätzliche Frage ist, ob bei der Überstruktur eine Rekonstruktion des Substrats mitbeteiligt ist, oder ob es sich um eine reine Adsorbatstruktur handelt. Eine Entscheidung hierüber ist mit den vorliegenden Ergebnissen nicht möglich, jedoch würde ein Inselwachstum, wie es auf Grund der Beobachtungen nicht auszuschließen ist, gegen ein Rekonstruktionsmodell sprechen. Allerdings ist hier eine genaue Intensitätsanalyse erforderlich, die einen linearen Intensitätsanstieg der Überstrukturreflexe mit zunehmender Bedeckung ergeben müßte.

Bei allen Strukturüberlegungen muß wiederum die Symmetrie des Beugungsbildes berücksichtigt werden. Aus den Beugungsbildern der Abb.43 ist ohne Zweifel eine Auslöschung der Art  $(0,k)$ ,  $k = 2n$  mit  $n = 0,1...$  herauszulesen. Man hat es hier also mit derselben Art von Auslöschung wie beim Grundgitter zu tun.

Eine Koinzidenzstruktur, in der Form einer möglicherweise leicht verzerrten oder gedrehten  $(0001)$ -Graphit-Netzebene, liefert nicht das beobachtete Übergitter. Zudem spricht der im AES-Spektrum beobachtete Karbidcharakter gegen eine Graphitmodifikation des Kohlenstoffs. Auch die erst nach der Ausbildung der  $(5 \times 2)$ -Struktur einsetzende Graphitisierung, läßt eine solche Interpretation nicht plausibel erscheinen.

Dem Übergitter liegt, ebenso wie dem Grundgitter, die Symmetrie  $p2mg$  zugrunde. Die Symmetrieelemente des Übergitters müssen mit entsprechenden Symmetrieelementen des

Grundgitters zusammenfallen. In Richtung [001] ist ein Gleitbetrag von  $2.5a_2$  anzusetzen.

Mit der Annahme einer Adsorbatstruktur, ohne Rekonstruktion bzw. größere Verschiebungen im Substrat, ergeben sich auf Grund des kovalenten Bindungscharakter des Kohlenstoffs, eine Vielzahl denkbarer Konfigurationen, die zu einem (5x2)-Übergitter führen.

Ein mögliches Modell ist in Abb.48 dargestellt. Der Kohlenstoff wurde hier in 6-er Ringen, die in ihrer Geometrie mit Graphitringen (oder Benzolringen) identisch sind, auf das Substrat plazierte; man könnte von  $C_6$ -Molekülen sprechen, die sich bei höheren Temperaturen von der Unterlage lösen und zu Graphitnetzen (in der beschriebenen Art) zusammenfließen.

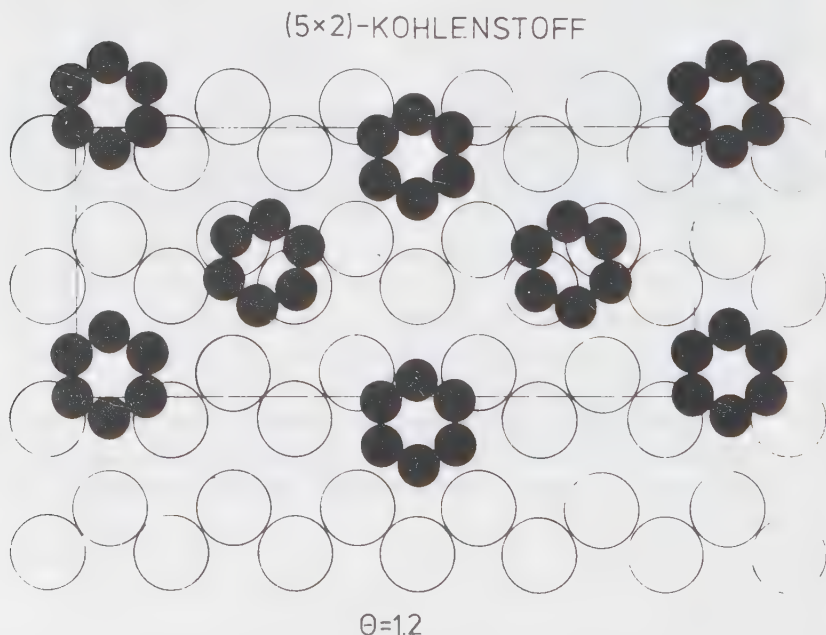


Abb.48 5x2-Kohlenstoff auf  $Co(11\bar{2}0)$

Die Eichung der AES-Peakhöhen für C und O über die  $\beta$ -CO Struktur (s. 3.5.2), ergibt für die zur optimalen Ausbildung gemessenen AES-Peakhöhen des Kohlenstoffs von  $C/Co = 0.5 - 0.6$  eine Bedeckung von  $\Theta = 1.0 - 1.2$ . Bas vorgeschlagene Strukturmodell weist eine Bedeckung von  $\Theta = 1.2$  auf und wäre daher mit den bisherigen Ergebnissen konsistent.

Gegen dieses Strukturmodell sprechen die beobachteten Intensitäten der Überstrukturreflexe, die bei einigen Energien den Intensitäten des Grundgitters gleichkommen oder diese übertreffen.

Dies gilt insbesondere, da Kohlenstoff ein schwacher Streuer ist und bei dem vorgeschlagenen Strukturmodell eine Bedeckung aufweist, die etwa der CO-Bedeckung der  $\beta$ -CO-Struktur entspricht. Hier aber dominieren in allen Beugungsbildern die Reflexe des Grundgitters.

Zudem deutet der im Auger-Spektrum beobachtete Karbidcharakter des Kohlenstoffs eine starke Kohlenstoffbindung an. Daher kann eine Rekonstruktion der Unterlage nicht ausgeschlossen werden.

Eine naheliegende Interpretation wäre, die Überstruktur durch den Beginn eines epitaktischen Wachstums einer niedrig indizierten Fläche einer der beiden stabilen Cobaltverbindungen  $Co_2C$  oder  $Co_3C$  zu erklären. Die auf  $Co(10\bar{1}2)$  beobachtete  $(2 \times 3)$  Kohlenstoffüberstruktur [42] konnte beispielsweise durch eine leicht verzerrte  $(001)$ -Netzebene von  $Co_3C$  auf dieser Oberfläche zwanglos gedeutet werden.

Epitaktische Schichten auf  $\text{Co}(11\bar{2}0)$ , gebildet mit einigen niedrig indizierten Netzebenen von  $\text{C}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Co}_3\text{C}$  können jedoch - auch mit der Annahme kleiner Verzerrungen - die vorliegende Kohlenstoffüberstruktur nicht erklären.

Allerdings läßt sich aus der (001)-Netzebene von  $\text{Co}_3\text{C}$ , durch Einführung größerer Verschiebungen der Atomlagen von Kohlenstoff und Cobalt, eine Koinzidenzstruktur ableiten, die zu einer  $5 \times 2$ -Überstruktur führt. Dieses Modell ist in Abb.49 gezeigt.

Das ebene Gitter der (001)-Netzebene muß in Richtung [001] um ca.  $0.2\text{\AA}$  gestreckt werden, während in Richtung  $[1\bar{1}0]$  eine Kompression von ca.  $0.15\text{\AA}$  erforderlich wird.

Die Lage des zweiten Atoms in der ebenen Einheitszelle der (001)-Netzebene von  $\text{Co}_3\text{C}$  muß allerdings um ca.  $0.7\text{\AA}$  in Richtung  $[1\bar{1}0]$  aus der  $\text{Co}_3\text{C}$ -Position verschoben werden. Der Kohlenstoff bildet in diesem Modell eine alternierende Folge von linearen und gewinkelten Ketten.

Bezieht man die zweite Atomlage des Substrats auch noch in das Rekonstruktionsmodell mit ein, so ergeben sich für den adsorbierten Kohlenstoff plausible Lagen.

Die Position in den linearen Ketten entspricht in etwa einer oktaedrischen Lückenlage, während er in den gewinkelten Ketten fast in einer tetraedrischen Lücke zu liegen kommt.

Die Symmetrie dieses Rekonstruktionsmodells erfüllt die aus den Beugungsbildern abgeleiteten Forderungen.

Die Gesamtsymmetrie (d.h. die Symmetrie unter Einbeziehung der Unterlage) bleibt  $p2mg$ , wobei allerdings einige Symmetrieelemente des Grundgitters wegfallen.

Es ergibt sich eine Kohlenstoffbedeckung (bezogen auf die Anzahl der Atome in der Einheitszelle des rekonstruierten Gitters) von  $\theta_c = 7/8 = 0.875$ .

Beide vorgeschlagenen Modelle sind also mit den vorliegenden LEED und AES-Ergebnissen verträglich.

Jedoch sprechen das Intensitätsverhalten der Überstrukturreflexe und der Bindungscharakter des Kohlenstoffs für eine Rekonstruktion der Unterlage.

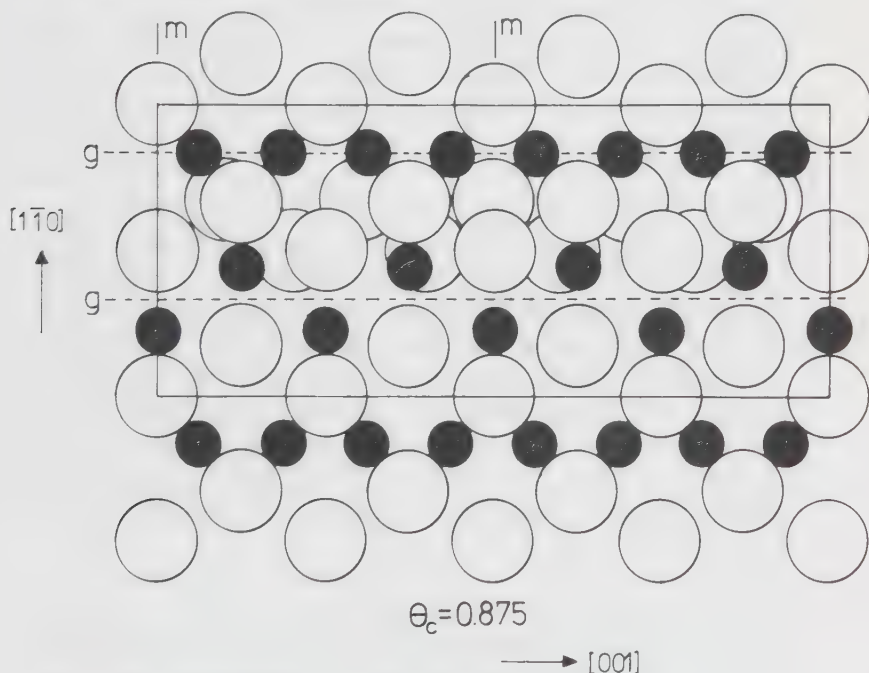


Abb.49 Rekonstruktionsmodell für 5x2-Kohlenstoff auf Co(11 $\bar{2}$ 0). Zur Verdeutlichung wurde eine Co-Kette der darunterliegenden, nichtrekonstruierten Schicht eingezeichnet (große offene Kreise = Cobalt).  
Symmetrie  $\approx p2mg$

## 5. Die Phasenumwandlung in Cobalt

### 5.1 Martensitische Umwandlung

Die Phasenumwandlung in Cobalt gehört zum martensitischen Typ. Für einkristalline Proben werden Umwandlungstemperaturen von 690K - 710K im Volumen gemessen [72,73, 76]. Die Transformation vom kubischen (fcc) ins hexagonale (hcp), kann durch einen von A.Seeger vorgeschlagenen Versetzungsmechanismus beschrieben werden [74]. Die Schichtumordnung wird dabei durch das Gleiten zweier Shockley'scher Halbversetzungen in Kombination mit zwei Polversetzungen besorgt.

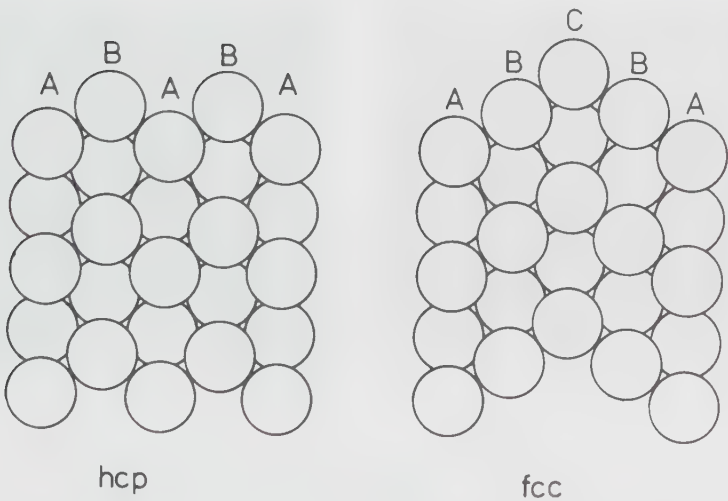
Shockley'sche Halbversetzungen werden in dichtesten Kugelpackungen durch jede Unterbrechung der kubischen oder hexagonalen Stapelfolge erzeugt. Diese Versetzungen können mit Schallgeschwindigkeit durch den Kristall laufen und sorgen für den martensitischen Charakter der Cobaltumwandlung. Der Mechanismus führt zu einer einfachen Symmetriebeziehung zwischen den beiden Phasen, da die gemeinsame Verwachsungsfläche (Habitusebene) die Basisebene der hexagonalen Phase ist. Die Umwandlung vom hexagonalen ins kubische ist mit einem ähnlichen Versetzungsmechanismus zu erklären.

Die Umschichtung der hexagonalen Stapelfolge ...ABABA... in die kubische Stapelfolge, kann dabei durch den Einbau einer C-Schicht zwischen AB oder BA erreicht werden, so daß sich entweder die Stapelfolge ...ABCABC... oder ...CBACBA... ergibt.

Dies entspricht einer Verzwillingung des kubischen Kristalls, mit einer Spiegelebene parallel (111) als Zwillinglebene.

Die vorliegende (1120)-Oberfläche wird durch diesen Formalismus in zwei verschiedenen orientierte kubische (110)-Flächen überführt. Die eine Fläche entsteht dabei aus der anderen durch eine Spiegelung an der (111)-Netzebene.

(Abb.51).



(mit Zwillingsstapelfehler)

Abb.51 Umschichtung der Stapelfolgen bei der Phasenumwandlung hcp→fcc

Physikalisch wird die Umwandlung durch das Abscheren der hexagonalen Basisebenen vollzogen. Die Zerstörung der sechszähligen Symmetrie durch die Einführung der Oberfläche hat zur Folge, daß Scherkomponenten, die im Volumen symmetrisch äquivalent sind aber nicht parallel zur Oberfläche liegen, zu einer generellen Aufrauhung der Oberfläche führen müssen.

## 5.2 Ergebnisse

Der Beginn der Umwandlung ist im Beugungsbild durch das langsame Verschwinden der hexagonalen Reflexe und das gleichzeitige langsame Erscheinen neuer zusätzlicher Reflexe charakterisiert. Während des Hochfahrens der Temperatur sind beide Reflexgruppen für kurze Dauer sichtbar, bis schließlich bestimmte hexagonale Reflexe ganz verschwinden.

Die Geometrie des Beugungsbildes nach der Umwandlung, läßt sich mit einer Überlagerung der reziproken Gitter der in Abb.51 gezeigten kubischen Zwillinge interpretieren. Während der Umwandlung tritt gleichzeitig noch das Beugungsdiagramm der hexagonalen Phase hinzu (Abb.52). In beiden Phasen gibt es Reflexe, die im reziproken Gitter gleiche Lagen einnehmen (Koinzidenzreflexe). Dies

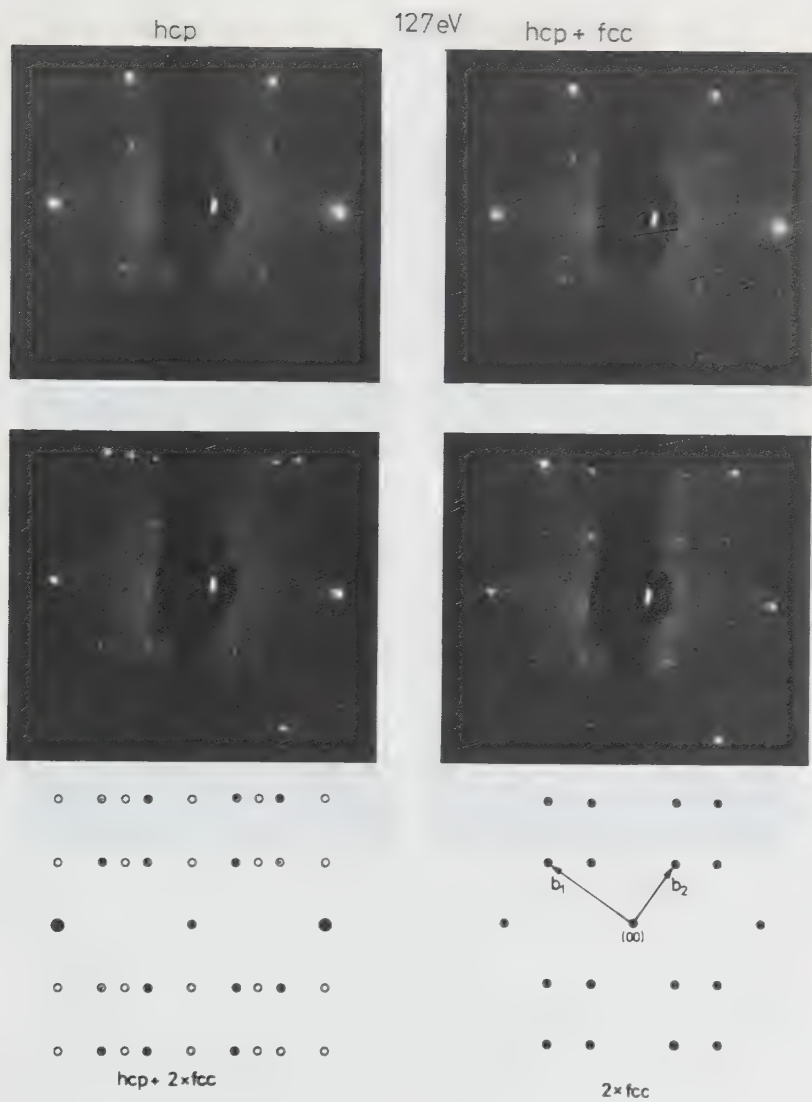


Abb.52 Phasenumwandlung  $\text{hcp} \rightarrow \text{fcc}$  ,

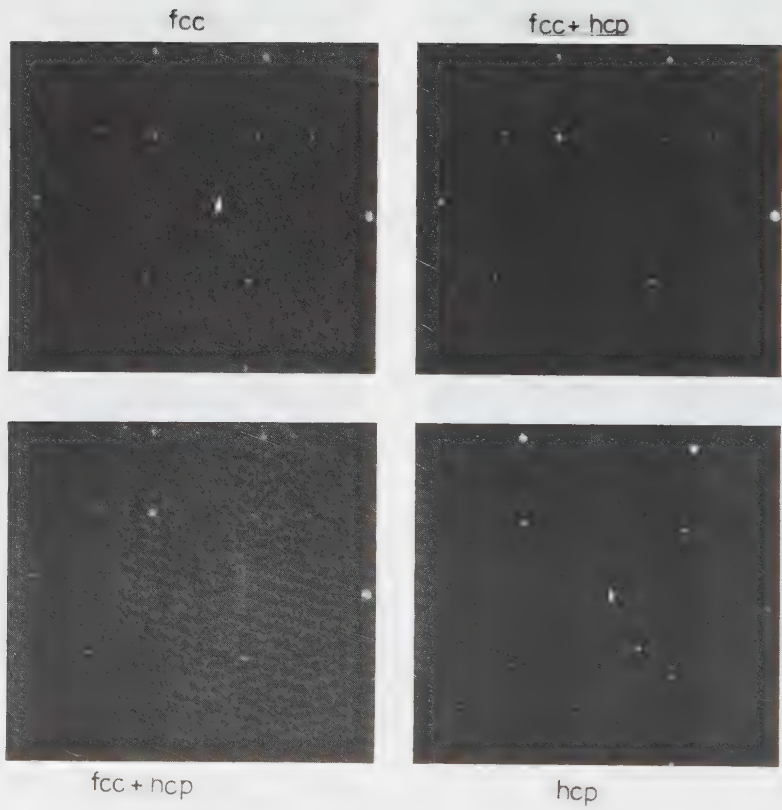


Abb.52a Phasenumwandlung fcc hcp, 75eV

sind alle Reflexe

Die Reflexdiagramme zeigen, daß im LEED-Kohärenzbereich nur wenige Domänen liegen, da andernfalls Überstrukturreflexe oder diffuse Streaks bzw. Diffusitäten in den Grundgitterreflexen beobachtet werden müßten. Der visuelle Eindruck der Intensitäten nach der Umwandlung weist auf eine Gleichverteilung der Domänen hin.

Die integralen Intensitäten einiger ausgewählter Reflexe wurden während der Umwandlung mit dem Faradaybecher registriert (Abb.53,Abb.54). In keinem Fall war eine abrupte Änderung in Form eines Intensitätssprunges zu beobachten.

Für den Beginn der Umwandlung  $hcp \rightarrow fcc$  wurde eine Temperatur von ca. 670K gemessen. Die Rückumwandlung setzt mit einer Hysterese von 30K bei ca. 640K ein. Diese Temperaturen ändern sich auch nach mehreren Umwandlungszyklen nicht (eine pyrometrische Überprüfung der Temperaturmessung ergab jedoch, daß die wahren Temperaturen im Umwandlungsbereich ca. 20K - 30K höher liegen dürften).

Für beide Umwandlungsrichtungen gibt es eine Art Anlaufbereich von ca.1K in dem die Reflexintensität zunächst nur langsam absinkt (ansteigt). Danach ist ein steiler Abfall (Anstieg) der Intensität in einem Temperaturintervall von ca. 0.5K zu bemerken. Etwa 1.5K danach ist bei der Transformation von  $hcp \rightarrow fcc$  die Intensität der hexagonalen Reflexe nicht mehr nachweisbar und die kubischen Reflexe erreichen ihre volle Intensität. Dabei wird mit zunehmender Anzahl der Umwandlungen offenbar eine kubische Domäne bevorzugt ausgeprägt.

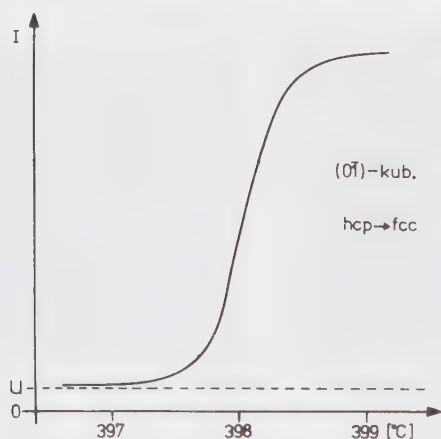
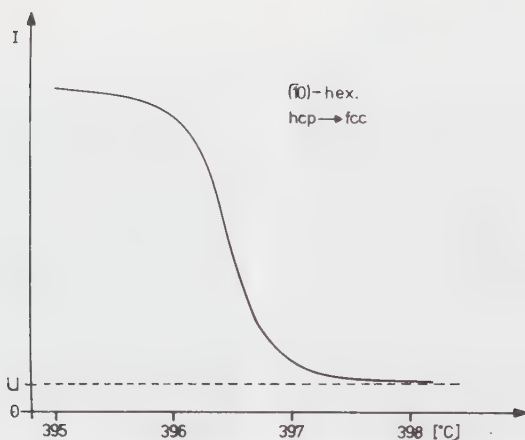


Abb.53 Verlauf der integralen Intensitäten zweier nichtkoinzidenter Reflexe bei der Umwandlung  $hcp \rightarrow fcc$ . (die Temperaturskala kann um ca.  $\pm 1K$  differieren, da die Messungen nicht gleichzeitig durchgeführt werden konnten).

u = Untergrundintensität

Dies wird aus den Beugungsbildern (nicht abgebildet) ersichtlich. Möglicherweise sind dafür auch Verunreinigungen verantwortlich, die nach mehreren Umwandlungszyklen wieder an die Oberfläche diffundieren.

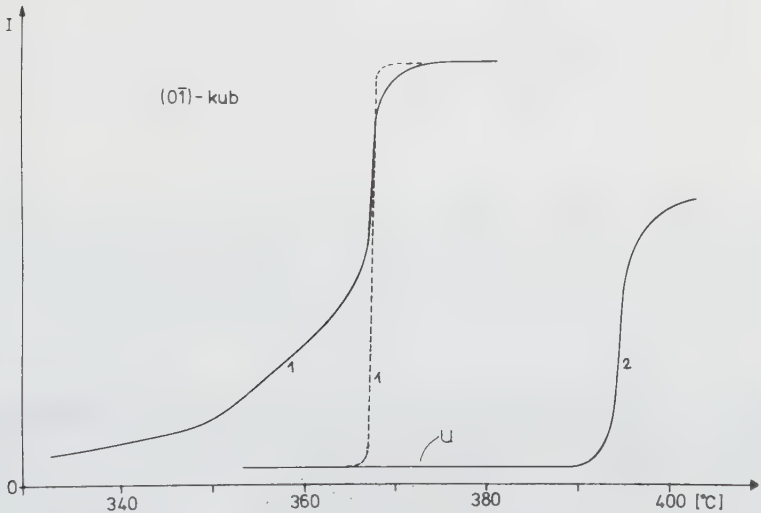


Abb.54 Verlauf der Integralintensität eines kubischen Reflexes bei der Rückumwandlung fcc. hcp (1) und bei der Umwandlung hcp  $\rightarrow$  fcc (2). Die gestrichelte Kurve gibt den Intensitätsverlauf zu Beginn der Experimente, während die anderen Kurven nach mehreren Umwandlungszyklen beobachtet werden. Für die Transformation hcp  $\rightarrow$  fcc gilt analoges.

u = Untergrundintensität

Mit zunehmender Anzahl der Umwandlungen sind beim Übergang fcc - hcp bis zu immer tieferen Temperaturen noch deutliche Intensitäten der kubischen Reflexe erkennbar. Dies geht soweit, bis schließlich bei Raumtemperatur Reflexe der kubischen Phasen sichtbar bleiben.

Frühere Untersuchungen an der gleichen Fläche einer anderen Probe zeigen, daß nach weiteren Transformationszyklen beide Phasen bei Raumtemperatur in einem zunehmend schlechter geordneten Zustand koexistieren, bis praktisch eine Zerstörung der Oberfläche eintritt (Abb.55). Nach kurzem Tempern (ca. 1h bei 1450K) und raschem Abkühlen auf Raumtemperatur, stellt sich an bestimmten Stellen der Kristalloberfläche wieder ein hexagonales Beugungsbild ein. Andere Stellen weisen hingegen einen hohen Unordnungsgrad auf.



Abb.55 fortschreitende Zerstörung der Oberfläche durch häufige Transformation. (Einfallswinkel  $90^0$ )  
linkes Bild: hcp Phase bei Raumtemperatur mit schwach erkennbaren kubischen Reflexen.

Die Umwandlung ist auch mit einer makroskopisch sichtbaren Gestaltsänderung der Oberfläche verknüpft. Bereits nach einem Transformationszyklus bemerkt man mit bloßem Auge eine lamellare Textur mit einer Vorzugsrichtung parallel  $[1\bar{1}0]$ .

Eine Ionenmikroskopische Aufnahme (Abb.56) am Ende der Experimente zeigt den hohen Zerstörungsgrad der Oberfläche nach ca. 20 - 30 Umwandlungszyklen.

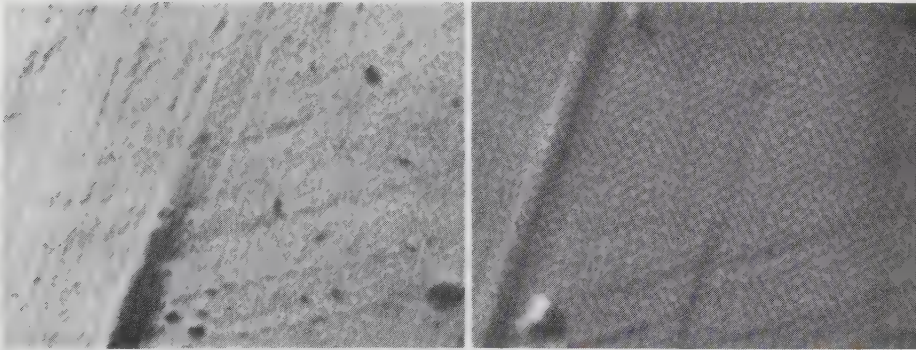


Abb.56 Ionenmikroskopische Aufnahme der  $\text{Co}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche nach ca.30 Umwandlungszyklen.

links: Vergrößerung ca. 200x

rechts: Vergrößerung ca. 500x

### 5.3 Diskussion

Die beobachtete Umwandlungstemperatur ( $670\text{K} + 30\text{K}$ ) und Hysterese entspricht Werten, die auch von Volumenuntersuchungen und LEED-Untersuchungen an anderen Cobaltoberflächen her bekannt sind[42,77,78].

Die Schärfe der hexagonalen Reflexe bis in den Umwandlungsbereich hinein, läßt auf eine durchweg geringe Anzahl von Stapelfehlern schließen.

Die Beobachtung deckt sich mit Neutronenmessungen von F. Frey[76] an hexagonalen Cobalteinkristallen, wo bei Raumtemperatur ein Fehlordnungsgrad von ca. 4% gemessen wird, der sich bis in den Umwandlungsbereich hinein kaum ändert. Ein solcher Fehlordnungsgrad entzieht sich einer visuellen Überprüfung in den LEED-Intensitäten bzw. -Reflexprofilen.

Vom gleichen Autor wird ein Modell für die Umwandlung vorgeschlagen, das auch zur Diskussion der vorliegenden LEED-Ergebnisse herangezogen werden muß. Die Neutronendaten zeigen, daß bereits in einem hexagonalen Kristall, der noch nicht über die Umwandlungstemperatur gefahren wurde, gut geordnete kubische Keime (in geringer Anzahl) mit einer Schichtdicke von ca 200Å auftreten.

Diese sind der Ansatzpunkt für die Umwandlung, die über einen Keimwachstumsmechanismus abläuft, der durch einen Versetzungsmechanismus gesteuert wird. Diesem Mechanismus zufolge, wird ein relativ breites Temperaturintervall, sowie das Fehlen eines Intensitätssprunges für die Umwandlung beobachtet.

Eine analoge Argumentation gilt für die Rückumwandlung der kubischen Phase in die hexagonale Phase, wobei als steuerndes Element hier der Seeger'sche Versetzungsmechanismus wirkt.

Der Anstoß für das Loslaufen der Versetzungen ist möglicherweise das Ankoppeln von Scherschwingungen an dieselben. Damit verknüpft ist ein anomales Absinken der elastischen Konstanten  $c_{44}$  bei Annäherung an die Umwandlungstemperatur.

Der für die Oberfläche charakteristische "Anlaufbereich" der Reflexintensitäten könnte mit dieser Annahme interpretiert werden. Das Absinken der Intensitäten in diesem Bereich würde demnach einem anomalen Abfall der Debye-Temperatur entsprechen, die ein generelles Weichwerden des Gitters ankündigt.

Eine andere Erklärung wäre das beginnende Wachstum kleiner Keime in diesem Temperaturbereich.

Zwei Punkte der vorliegenden LEED-Ergebnisse bedürfen einer eingehenden Untersuchung.

Die LEED-Reflexe, sowohl der kubischen als auch der hexagonalen Phase, bleiben trotz häufiger Umwandlungszyklen (bis ca. 15 Zyklen) in Ihrer Schärfe fast unverändert (visueller Eindruck). Erst nach sehr vielen Zyklen ( $\geq 20$ ) beginnt eine sichtbare Verbreitung bzw. das "Ausfransen" der Reflexe.

Dies ist deswegen erstaunlich, weil bei der Rückumwandlung der kubischen Phase in die hexagonale Phase, vier verschiedene Wachstumsrichtungen eines hexagonalen Keims möglich sind und zudem (wie bereits auf S.123 erwähnt) das Fehlen der Volumensymmetrie zu einer starken Aufrauhung der Oberfläche führen müßte. Man würde also schon nach wenigen Umwandlungen deutliche Effekte im Reflexbild erwarten (verbreiterte Reflexe oder Splitten der Reflexe).

Eine weitere oberflächenspezifische Erscheinung ist das relativ enge Temperaturintervall von ca. 1K, innerhalb dessen sich die Umwandlung vollzieht (s. dazu Abb. 53 u. Abb. 54). Im Vergleich dazu werden im Volumen ca. 10K und mehr gemessen. Zudem kann im Volumen durch Halten einer bestimmten Temperatur im Umwandlungsbereich, die Umwandlung gestoppt werden. Dies ist an der Oberfläche innerhalb der möglichen experimentellen Temperaturkonstanz ( $\pm 0.4\text{K}$ ) nicht möglich.

Die Schärfe der LEED-Reflexe bedeutet, daß innerhalb des LEED-Kohärenzbereiches (ca.  $200\text{\AA}$  -  $500\text{\AA}$ ) gut geordnete hexagonale bzw. kubische Bereiche existieren, deren Oberflächen durch die ursprüngliche hexagonale  $(11\bar{2}0)$ -Fläche, bzw. dazu parallele kubische  $(110)$ -Flächen gebildet werden. Aus frühen Volumenuntersuchungen [73] ist bekannt, daß bei der fcc  $\rightarrow$  hcp Transformation gleichorientierte Keimstellen bevorzugt wachsen. Die Ursache dafür liegt in den von den Stapelfehlern ausgehenden Spannungen. Diese Tendenz impliziert das Wachstum größerer Körner in beiden Phasen. Allerdings kann damit noch nicht erklärt werden, warum diese Körner Oberflächen parallel zur  $(11\bar{2}0)$ -Ausgangsfläche ausbilden. Möglicherweise sind an der Oberfläche überwiegend Scherkomponenten parallel dazu an der Umwandlung beteiligt (daß auch Komponenten senkrecht zur Oberfläche wirksam sind, zeigt die beobachtete makroskopische Textur).

In diesem Versetzungsbild muß das beobachtete Temperaturintervall von 1K so gedeutet werden, daß die Keime im Oberflächenbereich alle bei fast gleicher Temperatur mit ihrem Wachstum beginnen und sich sofort über größere Bereiche der Oberfläche ausbreiten. Eine physikalische Erklärung

für ein solches Verhalten konnte jedoch nicht gefunden werden.

Eine andere Deutung der experimentellen Ergebnisse könnte mit der Rekristallisation der Oberfläche, durch die bei der Umwandlung freigesetzte Energie, gegeben werden.

Die Energie der Stoßwelle, die durch den Kristall wandert, kann an der Oberfläche zu einer kurzzeitigen Erhöhung der Schwingungsamplituden der Atome, d.h. zu einer kurzzeitigen merklichen Temperaturerhöhung führen, die für eine Rekristallisation ausreicht.

Allerdings wird nicht die gesamte Oberfläche von dieser Rekristallisation erfaßt, wie die makroskopische Gestaltsänderung beweist. Diese zeigt auch, daß die Umwandlung grundsätzlich martensitischer Natur ist. Das Abscheren der hexagonalen Basisebenen ist mit der Bildung von Martensitplatten (und -Nadeln) verbunden, die zwangsläufig durch die  $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche stoßen. In den weniger zerstörten Bereichen der Oberfläche kommt es dann zur Rekristallisation der ursprünglichen Fläche.

Mit dieser Vorstellung wird sowohl die Schärfe der LEED-Bilder, wie auch das beobachtete knappe Temperaturintervall einsichtig; denn eine Rekristallisation erfaßt sofort weite Bereiche der Oberfläche und führt damit beim Einsetzen der Umwandlung fast sofort zur Ausbildung entweder der einen oder anderen Phase.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen also, daß die Umwandlung an der Oberfläche grundsätzlich ihren martensitischen Charakter beibehält. Eine detaillierte Modellbesprechung oder gar eine Modellentscheidung ist damit jedoch nicht möglich.

## A N H A N G A

### Das UHV-Pumpsystem

In ihren wesentlichen Bestandteilen wurde das Pumpsystem bereits zu früheren Experimenten [1] eingesetzt.

An dieser Stelle soll daher der Vollständigkeit wegen nur eine knappe Beschreibung gegeben werden.

Die für LEED erforderlichen Vakua ( $p \approx 5 \cdot 10^{-10}$  Torr) werden durch eine zweistufige Pumpanordnung erzeugt, deren Aufbau in Abb.1 zu sehen ist.

In der ersten Stufe wird der Rezipient auf Hochvakuum gepumpt. Dies besorgt eine wassergekühlte Öldiffusionspumpe, der eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle vorgeschaltet ist. Als Vorpumpe findet eine zweistufige Drehschieberpumpe Verwendung. Durch eine Zeolithfalle wird die Rückdiffusion von Vorpumpenöl und dessen Crackprodukten reduziert.

Mit dieser Anordnung werden nach dem Ausheizen der Apparatur im Rezipienten Drücke von ca.  $4 \cdot 10^{-9}$  Torr gehalten. Um einen Dauerlauf der Vorpumpe zu vermeiden, wird der Vorvakuumdruck über einen Kessel gepuffert.

Der Rezipient kann mit einem golddrahtgedichteten Ventil von Hochvakuumteil abgetrennt werden. Das Endvakuum wird nun von einer Ionenzerstäuberpumpe und einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Titan-Sublimationspumpe erzeugt. Diese beiden Pumpen stellen die zweite Stufe dar.

Damit erreicht man im Rezipienten einen Basisdruck von ca.  $2 \cdot 10^{-11}$  Torr. (Elektronenkanone und Kristallheizung abgeschaltet). Die Arbeitsdrücke liegen bei ca.  $5 \cdot 10^{-11}$  Torr im LEED-Betrieb und bei ca.  $2 \cdot 10^{-10}$  Torr im Auger-Betrieb (Kristalltemperaturen bis ca.  $400^{\circ}\text{C}$ ).

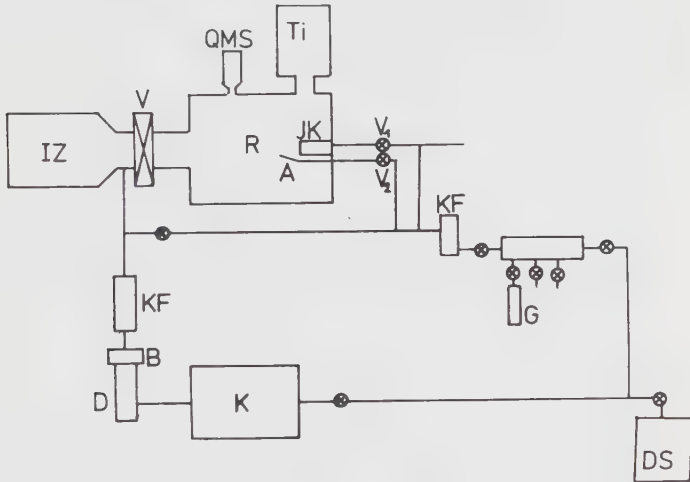


Abb.1 UHV-Pumpsystem

DS = Zweistufige Drehschieber-  
pumpe  
K = Vorvakuumkessel  
D = Öldiffusionspumpe  
B = Wasserbaffle  
KF = Stickstoffkühlfalle  
IZ = Ionengetterpumpe  
V = UHV-Ventil (metall-  
gedichtet)

R = Rezipient  
A = Adsorptionsrohr  
JK = Ionenkanone  
QMS = Quadropolmassen-  
spektrometer  
Ti = Titansublimations-  
pumpe  
 $V_1, V_2$  = UHV-Dosierventile  
G = Gasflaschen

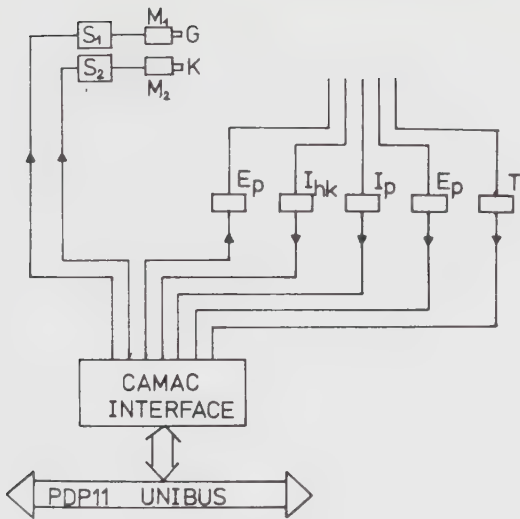
## A N H A N G B

### LEED-Diffraktometer

Die Steuerung des Diffraktometers und die Datenerfassung erfolgt mit einem Rechner PDP11/40, über ein CAMAC-Interface mit den entsprechenden Ein/Ausgaberegistern. Im einzelnen ist folgendes möglich:

- ... Schrittmotorsteuerung der beiden Achsen des Faraday-Manipulators
- ... Schrittweises Durchstimmen der Energie ( $\pm 0.2\text{eV}$ ) über eine programmierbare Spannungsversorgung (0-2000V, 12 Bit Auflösung)
- ... digitale Temperaturmessung auf  $\pm 0.1\text{K}$
- ... Messung von Primärstrahl und Primärenergie ( $I_p$ ,  $E_p$ ) mit 4 1/2-stelligen Digitalvoltmetern mit optogekoppeltem BCD-Ausgang
- ... Messung des Faradaystromes durch einen hochempfindlichen ( $10^{-14}\text{A}$ ) Elektrometerverstärker, ebenfalls mit optogekoppeltem BCD-Ausgang.

Ein schematisches Funktionsdiagramm der Automatischen Meßeinrichtung ist in umstehender Abbildung dargestellt.



$S_1, S_2$  : Stromversorgung für Schrittmotoren

$M_1, M_2$  : Schrittmotoren für Kleinkreisachse K und Großkreisachse G

$I_p$  : Primärstrommessung (erdfrei)

$I_{hk}$  : Reflexintensitätsmessung, Electrometer

$E_p$  : Messung Primärenergie

$E'_p$  : Setzen Primärenergie über programmierbare Spannungsversorgung

$T$  : Messung Kristalltemperatur

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 D. Wolf, Dissertation, Univ. München 1972
- 2 M. Alff, Dissertation, Univ. München 1976
- 3 L.N. Tharp and E.J. Scheibner, J. Appl. 38(1967)3320
- 4 N.J. Taylor, Rev. Sci. Instrum., 40(1969)792
- 5 R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol.I, Wiley a.Sons,
- 6 B.W. Holland and D.P. Woodruff, Surf.Sci.36(1973)488
- 7 W. Moritz, private Mitteilung
- 8 M.A. Van Hove and S.Y. Tong, Chemical Physics 2, Surface Crystallography by LEED
- 9 B.W. LEE, R.Alsenz, A. Ignatiev and M.A. Van Hove, Phys. Rev. B17(1978)1510
- 10 V.L. Moruzzi, A.R. Williams and J.F. Jona in: Calculated Electronic Properties of Metals
- 11 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.III
- 12 E. Zanazzi and F. Jona, Surf.Sci.62(1977)61
- 13 P.R. Watson, I.R. Shepherd, D.C. Frost and K.A.R. Mitchell, Surf.Sci.72(1978)562
- 14 M.N. Read and G.J. Russel, Surf.Sci.88(1979)95
- 15 P.M. Echenique and D.J. Titterington, J.Physics C10(1977) 625
- 16 J.E. Demuth, P.M. Marcus and D.W. Jepsen, Phys.Rev. B11 (1975)1460
- 17 R.W. Straeter, W.T. Moore, P.R. Watson, D.C. Frost and K.A.R. Mitchell, Surf.Sci.72(1978)744
- 18 W.J. McG Tegart, The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals, Pergamon Press, London, 1959
- 19 F.Jona, K.D. Legg and H.D. Smith, Phys,Rev.Lett., 40(1978)1466
- 20 T.N. Rhodin and C.F. Brucker, Solid state Commun.23(1977)275
- 21 Ting Ho LEE and J.W. Rabalais, Surf.Sci.75(1978)29

- 22 R. Gomer, Ed., Topics of Applied Physics, Vol.4  
(Springer, New York 1975)
- 23 D.W. Bullett and E.P. O'Reilly, Surf. Sci.89(1979)274
- 24 R.R. Ford, Advanc. Catalysis, 21(1970)51
- 25 A.M. Bradshaw, Surf. Sci.80(1979)215
- 26 E.Umbach, P. Feulner and D. Menzel, J.Elect.Spectroscopy,  
10(1977)15
- 27 T.E. Felter and P.J. Estrup, Surf.Sci.54(1976)179
- 28 P.L. Young and R. Gomer, Surf.Sci.44(1974)277
- 29 H.Conrad, G.Ertl, J.Koch and E.E. Latta,  
Surf.Sci.43(1974)
- 30 G.Ertl, M. Neumann and K.M. Streit, Surf.Sci.64  
(1977)393
- 31 D.Menzel and R. Gomer, J.Chem.Phys.41(1964)3311
- 32 J.T. Yates, Jr., T.E. Madey and N.E. Erickson,  
Surf.Sci.43(1974)257
- 33 T.E. Madey et al., Surf.Sci.75(1976)580
- 34 W. Englert, W. Heiland and E. Taglauer, Surf.Sci.83  
(1979)242
- 35 W. Erley, K. Besocke and H. Wagner, J. Chem.Phys.66  
(1977)5269
- 36 H. Conrad, G.Ertl, J. Küppers and E.E. Latta,  
Surf.Sci.57(1976)475
- 37 H.H. Madden and G. Gertl, Surf.Sci.35(1973)211
- 38 J. Verhoeven and J. Los, Surf.Sci.82(1979)109
- 39 J.C. Tracy and P.W. Palmberg, J.Chem.Phys.51(1969)4852
- 40 R.M. Lambert and C.M. Comrie, Surf.Sci.38(1973)197
- 41 M.E. Bridge, C.M. Comrie and R.M. Lambert,  
Surf.Sci.67(1977)393
- 42 K.A.Prior, K. Shwaha and R.M. Lambert, Surf.Sci.77  
(1978)193
- 43 M.E. Bridge and R.M. Lambert, Surf.Sci.82(1979)413

- 44 S.Y. Tong, A. Maldonado, C.H. LI and M.A. Van Hove,  
Surf.Sci.94(1980)73
- 45 D. Menzel, Ber. Bunsenges.Phys.Chem.72(1968)591
- 46 J.T. Yates,Jr., and D.A. King, Surf.Sci.32(1972)479
- 47 G. Doyen and G. Ertl, Surf.Sci.43(1974)
- 48 G. Doyen and G. Ertl, Surf.Sci.69(1977)157
- 49 P.L: Young and R. Gomer, J.Chem.Phys.61(1974)4955
- 50 H. Froitzheim, H. Ibach and S. Lehwald,  
Surf.Sci.63(1977)56
- 51 J.T. Yates, Th.E. Madey and N.E. Erickson,  
Surf.Sci.43(1974)257
- 52 M. Onchi and H.E. Farnsworth, Surf.Sci.11(1968)203
- 53 K. Heinz, E. Lang and K. Müller, Surf.Sci.87(1979)595
- 54 R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl and M.A. Van Hove,  
P.A. Thiel and W.H. Weinberg, Surf.Sci.88(1979)459
- 55 Ch. Steinbrüchel and R. Gomer, Surf.Sci.67(1977)21
- 56 D.I. Hagen, B.E. Nieuwenhuys, G. Rovida and G.A. Somor-  
jai, Surf.Sci.57(1976)632
- 57 J.C. Fuggle, E. Umbach, P. Feulner and D. Menzel,  
Surf.Sci.64(1977)69
- 58 P.D. Reed, C.M. Comrie and R.M. Lambert,  
Surf.Sci.59(1976)33
- 59 J.C. Campuzano and R.G. Greenler, Surf.Sci.83(1979)301
- 60 R.M. Lambert, Surf.Sci.50(1975)325
- 61 T.A. Clarke, I.D. Gay and R. Mason, Surf.Sci.50(1975)137
- 62 K. Akimoto, Y. Sahisaha, M. Nishijima and M. Onchi,  
Surf.Sci.88(1979)109
- 63 R. Jaeger and D. Menzel, Surf.Sci.93(1980)71
- 64 G. Blyholder, J.Phys.Chem.68(1965)2772
- 65 C. Kohrt and R. Gomer, Surf.Sci.24(1971)77

- 66 G. Bond, Discussions Faraday Soc.41(1966)
- 67 C.R. Brundle, Surf.Sci.48(1975)99
- 68 A.M. Bradshaw and F.M. Hoffmann, Surf.Sci.72(1978)14
- 69 D.G. Cashner, B.A. Sexton and G.A. Somorjai, Surf.Sci.71(1978)519
- 70 W.Braun, G. Mayer-Ehmsen, M. Neumann and E. Schwarz, Surf.Sci.89(1979)354
- 71 Cobalt Monograph, ed. Batelle Institut ( Centre d'Information du Cobalt, 1960)
- 72 H. Knapp and U. Dehlinger, Acta Met.4(1956)207
- 73 U. Dehlinger, Theoretische Metallkunde, 1955
- 74 A. Seeger, Z. Metallkunde 44(1953)247
- 75 S.M. Shapiro and S.C. Moss, Phys. Rev. B15(1977)2726
- 76 F. Frey, Habilitationsschrift, München 1980  
F. Frey, W. Prandl, J. Schneider, C. Zeyen and K. Ziebeck, J.Phys.F: Metal Phys., Vol.9,No.4,1979,603
- 77 R. Alsenz, B.W. LEE, A. Ignatiev and M.A. Van Hove, Solid State Commun.23(1977)641
- 78 M. Maglietta and G. Rovida, Surf.Sci.71(1977)495
- 79 J.B. Pendry, Low Energy Electron Diffraction (Academic Press, London 1974)
- 80 J.L. Beeby, J.Phys.C.,1(1968)82
- 81 P.M. Marcus and D.L. Jepsen, Phys.Rev.Lett.20(1968)925
- 82 U. Landmann and D. Adams, Surf.Sci.51(1975)149
- 83 S.L. Cunningham, C.-M. Chan and W.H. Weinberg, Phys.Rev.B18(1978)1537
- 84 M.G. Lagally, G.C. Wang and J.C. Buchholz, Surf.Sci.49(1975)505
- 85 M. Alff and W. Moritz, Surf.Sci.80(1979)32
- 86 P.I. Cohen, J. Unguris and M.B. Webb, Surf.Sci.58(1976)429

- 87 D.W. Jepsen, P.M. Marcus and F.Jona, Phys.Rev.B5(1972) 3933
- 88 E. Zanazzi, F. Jona, D.W. Jepsen and P.M. Marcus, J.Phys.C10(1977)3287
- 89 G.E. Laramore and C.B. Duke, Phys.Rev.B5(1972)267
- 90 W. Moritz and D. Wolf, Surf.Sci.88(1979)L29
- 91 R.A. Barker, P.J. Estrup, F. Jona and P.M. Marcus, Solid State Commun.25(1978)375
- 92 E. Lang, P. Heilmann, G. Hanke, K. Heinz and K. Müller, Appl.Phys.9(1976)247
- 93 S.Y. Tong, M.A. Van Hove and B.J. Mrstik in: Proc. 7th Intern. Vacuum Congr. and 3rd Intern. Conf. on Solid Surfaces, Vienna, 1977, p.2407
- 94 P. Mark, J.D. Levine and S.H. McFarlane, Phys.Rev.Lett. 38(1977)1408
- 95 K.A.R. Mitchell and M.A. Van Hove, Surf.Sci.75(1978)1472
- 96 D. Wolf, H. Jagodzinsky and W. Moritz, Surf.Sci.77 (1978)265
- 97 D.M. Zehner and J.F. Wendelken, Proc. 7th Intern. Vacuum Congr. and 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienna 1977)
- 98 W. Heiland, F. Iberl, E. Taglauer and D. Menzel, Surf.Sci.53(1975)383, G. Rovida and F. Pratesi, Surf.Sci.52(1975)542
- 99 W. Moritz, Dissertation, München 1975; Inst. Phys. Conf. Ser. No.41(1978)261
- 100 H. Jagodzinsky, Phys.stat.sol.a49(1978)119  
H. Jagodzinsky, W. Moritz and D. Wolf, Surf.Sci.77(1978)233
- 101 C.B. Duke and D. Liebsch, Phys.Rev.B9(1974)1126,1150
- 102 A. Joshi, L.E. Davis and P.W. Palmberg in: Methods of Surface Analysis, Vol.1,1975

- 103 F.J. Szalkowsky and G.A. Somorjai, J.Chem.Phys.56(1972) 6097
- 104 T.W. Haas, J.T. Grant and G.J. Dooley in: Adsorption-Desorption Phenomena, Academic Press, New York, 1972, p.359
- 105 Thor Rhodin and A. Adams, "Adsorption of Gases on Solids", Chapter 5, Vol.6, Treatise on Solid State Chemistry, Plenum Press, N.Y.,1975
- 106 T. Rhodin and D. Adams in: Electronic Structure and Reactivity of Metal Surfaces, Plenum Press 1976, p.1-34
- 107 H. Ibach in: Festkörperprobleme Vol.XI,1971,p.135
- 108 H. Hopster and H. Ibach, Surf.Sci.77(1978)109
- 109 J.C. Bertolini, G.Dalmay-Imelik and J. Rousseau, Surf.Sci.68(1977)539



Herrn Prof. Dr. Jagodzinski danke ich für die Anregung der Arbeit, seine Unterstützung und die stete Bereitschaft zur Diskussion.

Bei Herrn. Dr. D. Wolf bedanke ich mich für seine Hilfe bei der Lösung vieler konstruktiver und experimenteller Probleme.

Herrn Dr. W. Moritz möchte ich für die Überlassung seiner Intensitätsrechnungen und zahlreiche wertvolle Diskussionen danken.

Den Herrn M. Plöckel und J. Cszisar aus der Institutswerkstatt danke ich für die technische Unterstützung beim Aufbau der Apparatur.

Den übrigen Herren der Institutswerkstatt die an den mechanischen Arbeiten beim apparativen Aufbau beteidigt waren, möchte ich ebenfalls an dieser Stelle danken.

Herr A. Zimmer hat im wensentlichen das Hard- und Software-Konzept für die automatische Datenerfassung errichtet. Dafür danke ich ihm.

Bei Herrn Gappa und Frau Oppermann bedanke ich mich für die Durchführung der photographischen Arbeiten.



## LEBENS LAUF

Max Josef Welz, geb.25.10.1947 in Rosenheim/Obb.

Sept.1954 -  
Juli 1958 Volksschule an der Türkenstr. in München

ab Sept.1958 Besuch des neusprachlichen  
Oskar-von-Miller Gymnasiums in München

Juli 1967 Abitur am Oskar-von-Miller Gymnasium

ab Nov. 1967 Studium der Physik, an der Ludwig-  
Maximilians Universität München

Feb.1975 Diplom-Hauptprüfung im Fach Physik.  
Thema der Diplomarbeit "Bau eines  
Fensterlosen Gastargets und Untersu-  
chung der Winkelverteilung von REC-  
und K-Röntgenstrahlung hochionisierter  
Schwefelatome" durchgeführt am Insti-  
tut für Experimentalphysik der Uni-  
versität München

seit Mai 1975 als wissenschaftlicher Angestellter  
beschäftigt am Institut für Kristallo-  
graphie. Promotionsarbeit unter der  
Leitung von Prof. Dr. H. Jagodzinski.









